Современные проблемы термодинамики

Българска академия на науките
Институт по механика и биомеханика

Никола Петров, Йордан Бранков

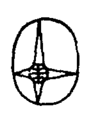
Съвременни проблеми на термодинамиката

София 1982
Издателство на българската академия на науките

Н. Петров, Й. Бранков

Современные проблемы термодинамики

Перевод с болгарского
д-ра физ.-мат. наук
В. А. Загребнова



Москва «Мир» 1986

ББК 22.317
П 30
УДК 536.7

Петров Н., Бранков Й.

П 30 Современные проблемы термодинамики: Пер. с болгарского. — М.: Мир, 1986. — 288 с., ил.

Книга болгарских физиков представляет собой попытку изложить современную термодинамику во всей ее полноте: от аксиоматики до приложений к теории неравновесных процессов в средах с микроструктурой. В ней прослеживается и критически обсуждается развитие фундаментальных понятий современной термодинамики и статус этих понятий в настоящее время.

Книга может быть рекомендована как студентам и аспирантам, изучающим термодинамику, так и преподавателям вузов и лекторам, ведущим соответствующие курсы. Отдельные разделы книги полезны физикам и физикохимикам, работающим в области молекулярной физики, механики сплошных сред и физической химии.

П $\frac{1704020000-053}{041(01)-86}$ 52—86, ч. 1

ББК 22.317
530.1

Редакция литературы по физике

Предисловие переводчика

Предлагаемая читателю в русском переводе книга болгарских физиков Н. Петрова и Й. Бранкова является интересной попыткой изложить термодинамику на некотором новом и, как считают авторы, «современном» уровне. К настоящему времени вышло в свет большое число книг по термодинамике, и, казалось бы, трудно ожидать, что еще одна монография на эту тему может вызвать сколько-нибудь значительный интерес. Однако данная книга несомненно привлечет внимание специалистов, а кроме того, послужит прекрасным учебным пособием для лиц, желающих углубить свои знания в термодинамике, особенно в той ее части, которая связана с фундаментальными проблемами и вопросами формализации и обоснования термодинамики.

Авторы стремились изложить в книге современное состояние термодинамики, начиная с аксиоматики и доведя изложение до конкретных приложений неравновесной термодинамики, в том числе до описания термодинамических сред с микроструктурой и внешним управлением.

Эта сложная задача решается авторами следующим образом. Книга разделена на две части. Первая часть посвящена подробному изложению современного состояния равновесной термодинамики. В ней после исторической справки о возникновении термодинамики как науки и развития основных ее концепций авторы детально анализируют различные формулировки основных ее законов и переходят к критическому разбору проблемы обоснования и аксиоматизации термодинамики. Здесь основное внимание уделено изложению аксиоматического подхода к макроскопической термодинамике, разработанного Тиссой, и строгой феноменологической теории равновесных ансамблей Гиббса, которая строится на макроскопических представлениях о состоянии системы и природе теплового равновесия и является в некотором смысле аналогом статистической механики Гиббса.

Вторая часть книги посвящена неравновесной термодинамике и термодинамике непрерывных сред. Изложение построено на идеях так называемой рациональной термодинамической школы, знакомство с которыми представляет

определенный интерес. Математическая основа всех формальных построений во второй части — формулировка второго начала термодинамики с помощью неравенства Клаузиуса — Дюгема. Авторам удалось охватить широкий класс систем и описать их с единой точки зрения, начиная с классических непрерывных сред и кончая средами с микроструктурой, мультиконтинуальными средами, средами, в которых идут химические реакции, и, наконец, средами с внешним управлением.

Первая часть книги изобилует подробностями и ссылками исторического характера, которые вызовут у читателя особый интерес, позволяя проследить развитие основных идей термодинамики. Вторая часть, хотя и написана более формально, позволяет получить представление о широте и степени применимости формализма современной термодинамики к многообразию конкретных задач.

Мне приятно выразить благодарность авторам за внимание к русскому переводу, а также замечания и разъяснения, которые помогли сделать его адекватным болгарскому оригиналу. Это сотрудничество позволило также исправить опечатки, замеченные в болгарском издании.

В. А. Загребнов

Предисловие авторов к русскому изданию

Мы искренне рады переводу нашей книги «Современные проблемы термодинамики» на русский язык.

По историческим причинам развитие физики в Болгарии тесно связано с достижениями русских и советских физиков. В основанной через десять лет после освобождения Болгарии (1878 г.) Высшей школе в Софии (позднее Софийский университет) читал лекции по физике и проводил научно-исследовательскую работу выдающийся русский ученый Порфирий Иванович Бахметьев (1860—1913 гг.). Он является основоположником не только термодинамики, но и вообще физики в Болгарии. Его исследования по связанным термомагнитным процессам в металлах не потеряли своей актуальности до сегодняшнего дня.

Особенно плодотворным для болгарской физики является сотрудничество с советской наукой после Социалистической революции в Болгарии 9 сентября 1944 г. Только в этот период в Болгарии закладываются основы широкого фронта физических исследований, принимаются меры для преодоления отставания в области физики конденсированного состояния. Это стало возможным благодаря помощи, оказанной советскими учеными в деле подготовки и повышения квалификации болгарских физиков.

Мы рассматриваем издание нашей книги издательством «Мир» как вклад в процесс кооперирования научных исследований в НРБ и СССР.

Со времени появления этой книги на болгарском языке прошло три года, а со времени завершения рукописи — пять лет. Тем не менее авторы верят, что название книги «Современные проблемы термодинамики» правильно отражает ее содержание. Основанием для этого является подбор материала — в книге рассматриваются прежде всего принципиальные проблемы, связанные с развитием самой термодинамики. С другой стороны, за последние годы интенсивно развивались нелинейные и нелокальные термодинамические модели, которые не нашли места в книге. По-существу, вторая часть книги представляет собой термодинамику связанных полей в деформируемых средах. Приведен вывод определяющих уравнений

для сред со сложными реологическими свойствами. Учет связанных эффектов во многих случаях приводит к усложнению математической модели, но современное развитие вычислительной техники и ее математического обеспечения создает условия для успешного решения подобных задач. По нашему мнению, такие модели деформируемых сплошных сред и будут все более актуальными для инженерного моделирования реальных тел.

Один из авторов (Й. Б.) считает своим приятным долгом поблагодарить Объединенный институт ядерных исследований в г. Дубне, где во время его работы (октябрь — декабрь 1979 г.) была подготовлена значительная часть материала для первой части книги. Он глубоко признателен коллегам из сектора теории конденсированного состояния за их внимание к работе и поддержку, за многочисленные стимулирующие научные обсуждения.

Авторы благодарны переводчику книги В. А. Загребнову за его труд, за сделанные замечания, комментарии и дополнения к литературе, а также за предоставленную возможность исправить опечатки, замеченные в болгарском издании.

Н. Петров
Й. Бранков

Предисловие

Современная термодинамика является феноменологической полевой теорией общих закономерностей процессов, протекающих в макроскопических телах и связанных с взаимным превращением теплоты и других форм движения. Она представляет собой обобщение равновесной термодинамики, часто называемой термостатикой, основные принципы которой, известные как первый и второй начала (законы) термодинамики, заложены в середине XIX в. в работах Клаузиуса и Кельвина.

При описании неравновесных процессов такие глобальные параметры, как объем и давление, заменяют обычно используемыми в механике сплошных сред локальными величинами — тензором деформаций и тензором напряжений. Поэтому современная термодинамика основывается на синтезе принципов теории сплошных сред и феноменологического учения о теплоте. Особую роль в этом синтезе играет формулировка второго начала термодинамики, которое выражает макроскопическую необратимость реальных процессов.

В отличие от ряда других разделов физики, развитие которых можно определить как построение новых этажей на уже определенном фундаменте, в случае термодинамики эволюции идей, которые изменяют конкретную математическую формулировку второго начала, приводят к полному переустройству всего здания. Вот почему под термином «термодинамика» по существу надо понимать совокупность феноменологических теорий, которые строятся на основе различных неэквивалентных реализаций второго начала термодинамики. Исходя из подобной постановки вопроса, Мейкснер (J. Meixner, Irreversible Aspects of Continuum Mechanics, Simposia Vienna, 1966) определил термодинамику как науку с многими лицами.

Необходимо отметить, что между различными принятыми формулировками основ термодинамики нет принципиального противоречия — их можно рассматривать как различные проекции еще неоткрытых законов природы. Следуя логике развития процесса познания, современное состояние термодинамики можно оценить не как состояние кризиса, а как начало теоретических разработок, которые приведут к созданию общих основ существующих термодинамических теорий. Осо-

бенно перспективной в этом отношении представляется связь феноменологической термодинамики с бурно развивающейся неравновесной статистической механикой.

Разумеется, в рамках одной ограниченной по объему книги авторы не могут представить все известные направления в современной термодинамике и провести полный анализ исторического развития физических и философских предпосылок, лежащих в основе разных формулировок. Поэтому они ограничили свое внимание только некоторыми из этих теорий, которые они считают, с одной стороны, наиболее перспективными для будущего построения термодинамики, а с другой — достаточно общими с точки зрения их применимости для изучения широкого круга явлений.

Монография отражает два главных направления — классическую термодинамику и рациональную термодинамику. Их изложению посвящены соответственно две относительно самостоятельные части книги.

Теория, известная под названием термодинамики необратимых процессов, построена в трудах Эккарта, Мейкснера, де Гроота, Мазура, Пригожина и др. как непосредственное обобщение классической термостатики. В ее основу положен принцип локального равновесия, который позволяет показать, что в этом случае существует локальная энтропия с такой же функциональной зависимостью от термодинамических параметров, как у глобальной энтропии в термостатике. Это обстоятельство, с одной стороны, способствует установлению ясности в формулировках основных понятий и принципов теории и стимулирует их проверку с помощью методов статистической механики, а с другой стороны, накладывает серьезные ограничения на область применимости теории. Таким ограничением, например, считается линейность рассматриваемой в рамках этой теории реакции системы.

Радикальные обобщения при построении феноменологической термодинамики предложены в 1963 г. Коулменом и Ноллом, а позднее Мюллером (1971 г.), Грином, Лоузом и Нахди (1972 г.) и др. Этот класс теорий известен как «рациональная термодинамика». В теории Трусделла, Коулмена и Нолла также решается положительно вопрос о существовании неравновесной локальной энтропии, но в более общей функциональной форме, чем это допускается в классической термодинамике необратимых процессов. Известны также и другие варианты рациональной термодинамики, в которых не постулируется существование неравновесной энтропии (Мейкснер, 1969 г., Дэй, 1972 г., Коулмен и Оуэн, 1974 г.). Существенной отличительной чертой рациональной термодинамики является отказ от принципа локального равновесия и новая интерпретация второго начала термодинамики — этот закон

рассматривается не как ограничение на возможные процессы, а как ограничение на допустимый вид уравнений, описывающих реальные тела и среды.

Изложенные в монографии термодинамические теории дополняют друг друга и в отношении предлагаемых математических моделей. При глобальном равновесии среды используется конечное число параметров, благодаря чему соответствующие квазистатические процессы моделируются обыкновенными дифференциальными уравнениями. Возможности построения моделей нового типа, в которых принимаются во внимание флуктуации термодинамических параметров, раскрываются в рамках феноменологического статистического подхода к термостатике. Локально-равновесная необратимая термодинамика и рациональная термодинамика используются для описания континуальных неравновесных систем, причем в этом случае протекающие процессы моделируются дифференциальными уравнениями в частных производных. Важнейшие критерии, которые предопределяют, к какому из указанных подходов следует обратиться исследователю при математическом моделировании конкретной системы, — скорость процесса, его однородность и желаемый уровень согласия теоретических результатов с экспериментом. Не последнее место в этом перечне критериев занимают также вопросы о природе рассматриваемой системы и о необходимости микроскопической физической интерпретации термодинамической модели.

Из сказанного видно, насколько полезным с точки зрения полноты предлагаемых физических и математических моделей реальных процессов является изложение в одной монографии нескольких относительно самостоятельных направлений в современной термодинамике, а именно феноменологической равновесной термодинамики и статистической термодинамики, термодинамики необратимых процессов и рациональной термодинамики.

В первой части книги значительное место уделено основным вопросам равновесной термодинамики. Последовательно и ясно изложено развитие фундаментальных понятий и идей, особое внимание уделено аксиоматическому подходу, который редко излагается в монографиях по термодинамике. Аксиоматический подход дает ценные результаты для выяснения логической структуры теории. В настоящей книге анализируются формулировки второго начала термодинамики, данные Клаузиусом, Кельвином и Каратеодори. Изложена сущность теории термодинамических потенциалов Гиббса, причем подчеркивается ее важная роль для построения термостатики.

Обычно считается, что термостатика — законченная физическая теория, которая с формальной точки зрения безупречна. Однако углубленное изучение ее основ раскрывает наличие

ряда проблем как в традиционном аксиоматическом подходе Каратеодори, цель которого — вывод понятия энтропии, так и в формулировках в духе теории Гиббса, когда понятие энтропия считается уже определенным. Обсуждение этих проблем нашло заслуженное место в настоящей монографии.

Как известно, термодинамика и механика сплошных сред описывают широкий круг физических явлений, которые по своей микроскопической природе имеют вероятностный характер. Это требует выяснения вероятностного смысла термодинамических параметров и точности макроскопического описания с помощью методов статистической механики, которая исходит из фундаментальных микроскопических моделей структуры вещества. Статистическая механика Гиббса состоит из двух основных компонент — теории статистических ансамблей и гипотез, которые устанавливают связь статистической механики с микроскопической динамикой. С методической точки зрения авторы удачно выбрали феноменологический подход к равновесной статистической термодинамике, который получил свое развитие в работах Мандельбро и завершен в работах Тиссы и Куэя. Этот подход позволяет построить строгий формализм статистических ансамблей Гиббса, внося статистические предположения физического характера в собственно термодинамику и не касаясь проблем обоснования статистической механики.

Принятый авторами феноменологический статистический подход позволяет строго и наиболее рациональным способом ввести флуктуации наблюдаемых параметров системы, а также исследовать границы применимости термодинамического описания. Необходимые для понимания этого подхода физические основы закладываются при обсуждении принципа квазилокального равновесия.

Большой интерес у читателей вызовет исследование различных возможностей обобщения с помощью статистического метода таких понятий, как температура и энтропия.

Развитие теории флуктуаций позволяет последовательно изложить неравновесную линейную теорию Онсагера, которая устанавливает первые общие соотношения в термодинамике необратимых процессов — так называемые соотношения взаимности между феноменологическими коэффициентами в уравнениях переноса. Теория Онсагера и термодинамическая флуктуационно-диссипационная теорема Кэллена и Грина раскрывают связь между равновесными флуктуациями и термодинамикой необратимых процессов.

Первая часть монографии заканчивается обсуждением некоторых важных проблем классической термодинамики необратимых процессов.

Вторая часть посвящена проблеме локально-неравновесных сред. Она изложена в духе рациональной термодинамической школы, представленной Трусделлом, Коулменом и Ноллом. В ее основе лежит допущение о существовании неравновесной энтропии и использование неравенства Клаузиуса — Дюгема в качестве формулировки второго начала термодинамики. Материал систематизирован здесь в соответствии с используемыми математическими моделями, а не по отношению к рассматриваемым физическим явлениям.

В начале второй части кратко изложены основные положения механики сплошных сред — кинематика и законы сохранения. Изложены основные принципы, которым подчиняются определяющие уравнения.

Далее рассмотрена термодинамика простых сред, т. е. деформируемых сплошных сред, которые моделируются с помощью тензора деформаций, температуры и градиента температуры. Здесь описаны три основные модели — среды скоростного типа, среды с памятью и среды с внутренними степенями свободы. Предложено оригинальное обобщение закона теплопроводности, которое включает в себя как частные случаи законы, предложенные Гартиным, Пипкиным, Ликовым, Грином, Линдсеем.

Рассматривается также актуальная проблема сред с микроструктурой, для которых получены обобщенные термодинамические модели, включающие произвольное число сопряженных полей. Выведены модели микрополярной термоупругой и термовязкоупругой сред.

Новым элементом в изложении является рассмотрение взаимодействия электромагнитного поля с деформируемыми средами. Представлены основные положения современной термодинамической теории пьезоэлектрического эффекта в диэлектрических средах, а также оригинальные исследования в области квадрупольной пьезоэлектрической теории.

В монографии отражены также современные проблемы мультиконтинуальных теорий, причем используется подход Трусделла. Проанализированы возможности использования второго начала термодинамики при моделировании определяющих уравнений смесей. Представленная общая теория применена для термодинамического моделирования процесса смачивания (сушки), причем составное тело рассматривается в виде суперпозиции составной матрицы и смачивающей жидкости. Аналогичным образом построена и модель пьезоэлектрического полупроводника, в которой принимается, что составное тело содержит кристаллическую решетку и электронный или ионный континуум.

Коротко изложены основные положения новой термодинамической модели, названной термодинамической средой с

внешним управлением. Эта модель может быть использована при моделировании радиационного и вибрационного воздействия на полимерные материалы, а также при моделировании управления механическим поведением мышечной ткани с помощью электрических и биоэлектрических сигналов и др.

Настоящая монография является первой в своем роде в области равновесной и неравновесной термодинамики. В ней содержится ряд ценных обобщений, рассмотрены различные по своей физической природе термодинамические модели и изложен авторами ряд собственных научных результатов в этом направлении. Она будет интересна всем, кто пожелает углубить свое знакомство с современными достижениями термодинамики.

Акад. Г. Бранков

Наиболее важные обозначения

Равновесная термодинамика

$\beta = 1/kT$ — обратная абсолютная температура
η — эмпирическая энтропия
μ — химический потенциал
σ_s — производство энтропии
Σ — термодинамическая система
τ — эмпирическая температура
Φ — термодинамический потенциал Масье — Планка
A — работа
$A_{\text{ад}}$ — работа, совершаемая при адиабатическом процессе
c — концентрация
C_V — теплоемкость при постоянном объеме
E — энергия
$\mathfrak{F}$ — каноническая функция распределения
$\mathcal{F}$ — микроканоническая функция распределения
F — свободная энергия
G — структурная функция
G — макроскопическое состояние, рассматриваемое как случайная величина
J — макроскопический поток
k — постоянная Больцмана
N — количество вещества
p — давление, обобщенная сила
P — термодинамическое состояние
Q — количество тепла
S — энтропия
$\mathcal{S}$ — множество термодинамических состояний
T — абсолютная температура
U — внутренняя энергия
v — удельный объем
$\mathbf{v}$ — средняя массовая скорость
V — объем
W — термодинамическая вероятность
X — обобщенные координаты состояния

$\mathbf{X}$ — обобщенные термодинамические силы
$Z(\beta)$ — каноническая статистическая сумма

Неравновесная термодинамика

Величины

ε_{KL} — тензор бесконечно малой деформации
$\tilde{\varepsilon}_{kl}$ — тензор бесконечно малой микрополярной деформации
η — плотность энтропии
θ — абсолютная температура
$\varkappa_{kl}$ — тензор микровращения
$\mu^{(l)}$ — химический потенциал l-й компоненты
ρ — плотность массы
$\rho^{(l)}$ — плотность массы l-й компоненты
B_k — магнитная индукция
C_{KL} — тензор деформации Грина
c_{kl} — тензор деформации Коши
$c^{(l)}$ — концентрация l-й компоненты смеси
D_k — электрическая индукция
E_{KL} — тензор деформации Лагранжа
$\tilde{E}_{kl}$ — тензор деформации Эйлера
E_k — напряженность электрического поля
e — плотность внутренней энергии
$e^{(l)}$ — парциальная плотность внутренней энергии
$\overset{*}{e}$ — плотность источников тепла
$\overset{*}{e}{}^{(l)}$ — парциальная плотность источников тепла
H_k — напряженность магнитного поля
h_k — плотность потока тепла
$h_k^{(l)}$ — парциальная плотность потока тепла
I_k — плотность тока
$\mathcal{J}_k^{(l)}$ — парциальная плотность потока массы
$\mathcal{J}_k^{(\eta)}$ — плотность потока энтропии
I_{kl} — тензор микроинерции
j_k — плотность тока проводимости
$j_k^{(l)}$ — парциальная плотность тока проводимости
M_{KL} — второй тензор момента Пиолы
M_{Kk} — первый тензор момента Пиолы
m_{kl} — тензор момента Коши
M_k — магнитная поляризация
P_{kl} — квадрупольный момент на единицу объема
Π_{kl} — квадрупольный момент на единицу массы
P_k — электрическая поляризация на единицу объема

Π_k — электрическая поляризация на единицу массы
p — давление
q — плотность электрических зарядов
$q^{(l)}$ — парциальная плотность электрических зарядов
T_{KL} — второй тензор напряжения Пиолы
T_{Kk} — первый тензор напряжения Пиолы
t_{kl} — тензор напряжения Коши
$t_{kl}^{(l)}$ — тензор парциального напряжения Коши

Математические символы

I_K — материальный ортонормированный базис
i_k — пространственный ортонормированный базис
$\underbrace{I_K \otimes I_L \otimes \ldots I_N}_{n}$ — материальный тензорный базис ранга n
$\underbrace{i_k \otimes i_l \otimes \ldots \otimes i_m}_{n}$ — пространственный тензорный базис ранга n
$\underbrace{A_{KL \ldots N}}_{n}$ — тензорная величина ранга n, представленная в материальной системе координат
$\underbrace{a_{kl \ldots m}}_{n}$ — тензорная величина ранга n, представленная в пространственной системе координат

$$B_{\alpha_1\alpha_2 \ldots k \ldots \alpha_n} C_{\beta_1\beta_2 \ldots k \ldots \beta_m} \overset{\text{def}}{=} \sum_{k=1}^{3} B_{\alpha_1\alpha_2 \ldots k \ldots \alpha_m} C_{\beta_1\beta_2 \ldots k \ldots \beta_m}$$

$$\{A_{KL \ldots N}\} \overset{\text{def}}{=} A_{KL \ldots N} I_K \otimes I_L \otimes \ldots \otimes I_N$$

U — пространство упорядоченных троек

$$\mathbf{\Lambda} \equiv (C_{KL} I_K \otimes I_L;\ \theta;\ \theta_{,K} I_K) \in U$$

$$\mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{\Lambda} \equiv C_{KL} C_{KL} + \theta^2 + \theta_{,K}\theta_{,K}$$

$\mathbf{L} : U \to U$ — оператор в пространстве U

$$\mathbf{L} \equiv \begin{pmatrix} \{A_{KLMN}\} & \{A_{KL}\} & \{A_{KLN}\} \\ \{B_{KL}\} & B & \{B_K\} \\ \{C_{KLN}\} & \{C_K\} & \{C_{KL}\} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{\Lambda} \equiv (\{A_{KLNM} C_{NM} + A_{KL}\theta + A_{KLN}\theta_{,N}\};$$
$$B_{KL} C_{KL} + B\theta + B_K \theta_{,K};\ \{C_{KLN} C_{LN} + C_K \theta + C_{KL}\theta_{,L}\})$$

$$\mathbf{L} \cdot (\mathbf{\Lambda}^{(1)} \otimes \mathbf{\Lambda}^{(2)} \overset{\text{def}}{=} \mathbf{\Lambda}^{(1)} \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{\Lambda}^{(2)} \equiv \mathbf{\Lambda}^{(1)} \cdot (\mathbf{L} \cdot \mathbf{\Lambda}^{(2)})$$

R^N — евклидово пространство размерности N

$$\tilde{\Phi} \overset{\text{def}}{=} U \otimes R^N, \quad \breve{\mathbf{X}} \in \tilde{\Phi}$$

$$\tilde{\mathbf{X}} \cdot \tilde{\mathbf{X}} \overset{\text{def}}{=} \Lambda \cdot \Lambda + \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\alpha}$$

$$\boldsymbol{\alpha} \equiv (\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)}, \ldots, \alpha^{(N)}) \in R^N; \qquad \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\alpha} = \sum_{k=1}^{N} \alpha^{(k)} \alpha^{(k)}$$

$\mathbf{M} : \tilde{\Phi} \to \breve{\Phi}$ — оператор в пространстве $\tilde{\Phi}$

$$\mathbf{M} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{L} & \mathbf{K} \\ \mathbf{P} & \mathbf{Q} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{L} : U \to U, \qquad \mathbf{K} : R^N \to U$$

$$\mathbf{P} : U \to R^N, \qquad \mathbf{Q} : R^N \to R^N$$

Часть первая

Равновесная термодинамика

Развитие любой естественнонаучной теории неразрывно связано с обогащением и критической переоценкой ее арсенала фундаментальных понятий и идей. Возникающие в результате теоретической систематизации непосредственного опыта они переносятся в новые области практики. История физики показывает, что качественные скачки в ее развитии, например революционные обобщения классической механики в рамках теории относительности и квантовой механики, порождаются неразрешимыми конфликтами между считавшимися уже установленными фундаментальными законами и новыми экспериментальными фактами. Возникающие противоречия преодолеваются путем радикальной перемены содержания основных понятий и всей математической структуры теории.

Термодинамика с момента ее создания в середине XIX в. и до сегодняшнего дня как будто избежала подобных потрясений. Эйнштейн пишет о ней так [29]: «Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает, и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная физическая теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута (к особому сведению принципиальных скептиков)».

Сегодня мы не сомневаемся в правильности классической термодинамики; она покоится на солидном теоретическом фундаменте — равновесной статистической механике. Но ее рамки уже недостаточны для решения новых, более сложных задач. Необходимы обобщения на неравновесные процессы и сложные явления, которые требуют органического объединения всех макроскопических полевых теорий. Термодинамические идеи и методы глубоко проникают в химию и биологию. С другой стороны, статистическое обоснование этих новых подходов встречает серьезные математические и идейные трудности: эксперимент еще не в состоянии однозначно отобрать рациональное в появившихся многочисленных феноме-

нологических моделях. О серьезности создавшейся ситуации свидетельствует следующая цитата из доклада Дельгадо Домингоса на Международном симпозиуме по основаниям термодинамики континуума (Бусако, 1973 г.) [46]: «Применения термодинамики сплошных сред породили направления и дали толчок возникновению теорий, которые расшатывают основы термодинамики в немыслимой еще несколько лет назад степени. Происходит осознание того, что существуют проблемы, о которых ранее и не подозревали, и что многие из ранее общепринятых понятий и выводов основывают свою общность на нечеткости их формулировок. Дискуссии и противоречия возникают в термодинамике, а не в термостатике, потому что для тех, кто занимается механикой сплошных сред, термостатика кажется слишком тривиальной и не заслуживающей внимания».

Эти обстоятельства указывают на необходимость максимально ясного и точного определения границ применимости основных понятий и законов, систематизирования возникающих идей и проведения четкой границы между твердо установленным и спорным. С этой точки зрения мы считаем целесообразным до изложения современных проблем неравновесной термодинамики сплошных сред сделать более обстоятельный обзор зарождения и развития фундаментальных понятий и идей в области классической термодинамики и ее непосредственных обобщений. Особое внимание будет уделено аксиоматическому подходу, который обычно не отражается в курсах по термодинамике. Несмотря на то, что не аксиоматика приводит к созданию новых физических теорий, ее метод дает ценные результаты с точки зрения разъяснения логической структуры теории, ее основных допущений и предпосылок, которые зачастую остаются скрытыми под толстым слоем исторических традиций. Мы надеемся, что это будет способствовать более полному и критическому овладению достигнутым и созданию более ясного представления о все еще нерешенных проблемах.

1. Основы классической равновесной термодинамики

1.1. Возникновение классической термодинамики

Еще в XVIII в. практические потребности породили первые более углубленные исследования по теплофизике, электричеству и магнетизму [5, 22]. На этом раннем этапе развития физики изучение разных явлений проводилось обособленно;

наука ограничивалась собиранием экспериментальных фактов и установлением частных закономерностей.

Систематические количественные исследования в области тепловых явлений начались после того, как изобретенный Фаренгейтом в начале XVIII в. практичный и удобный термометр занял место термоскопа Галилея. Считавшийся первоначально медицинским и метеорологическим прибором термометр все шире применяется при изучении ряда физических явлений, что в свою очередь приводит к его дальнейшему совершенствованию Реомюром и Цельсием. В процессе калориметрических исследований выясняется существование двух количественных мер для теплоты — температуры и количества тепла. Изучаются явления теплопроводности, теплового излучения и расширения тел при нагревании. На основе эксперимента строятся основные понятия этой новой области физики. Большинство из них считаются уже установленными в сочинении А. Лавуазье и П. Лапласа «Трактат о теплоте» (1783 г.).

Большая заслуга в разграничении понятий температуры и количества тепла, а также в создании представления о теплоемкости тел и в открытии скрытых теплот плавления и кипения принадлежит английскому ученому Дж. Блэку (1728—1799 гг.). С его именем связано открытие одного из важнейших принципов термодинамики — принципа теплового равновесия, который в формулировке Блэка гласит: «Все тела, находящиеся в сообщении друг с другом в одинаковых внешних условиях, приобретают одну и ту же температуру, которую указывает термометр» [5, с. 18].

Особенно важное значение для развития термодинамики имеют проведенные в первой половине XIX в. исследования тепловых эффектов при изменении плотности газов. Определение коэффициента объемного расширения Гей-Люссаком приводит к открытию закона равномерного расширения газов. Его эксперименты по определению температурных изменений при изменении плотности газов послужат позднее основой для вычисления механического эквивалента теплоты, проведенного Р. Майером. Эти температурные эффекты, как затем показали Лаплас и Пуассон, дают решение старой проблемы о правильном вычислении скорости звука. Развивая представления о физических явлениях при распространении звука, Пуассон в 1823 г. строит законченную математическую теорию так называемых адиабатических процессов (процессов, происходящих без теплообмена с окружающей средой) в газах.

Параллельно развивается математическая теория теплопроводности и теплового излучения; важным этапом здесь является публикация монографии Ж. Фурье «Аналитическая

теория теплоты» (1822 г.). Замечательно, что в ней французский математик находит правильные дифференциальные уравнения для описания неравновесного процесса, каким является теплопроводность. Может быть, впервые в термодинамике здесь появляются уравнения с производными по времени.

Следует отметить, что эмпиризм и формализм, характеризовавшие большинство научных исследований в течение этого периода, естественным образом сочетаются с принятием теории теплорода, в рамках которой легко объясняются явления передачи и перераспределения теплоты при сохранении ее общего количества. Эта поверхностная физическая теория позволяет удовлетворительно разрешить ограниченный круг проблем, но не дает возможности раскрыть действительную природу экспериментально наблюдаемых явлений.

Существенно новые задачи возникают в первой половине XIX в. Они порождаются началом использования паровой машины в качестве основного двигателя в быстро развивающихся промышленности, транспорте и технике. На повестку дня ставится проблема построения теории процессов превращения теплоты в работу.

Первые исследования в этом новом направлении, принадлежащие французскому инженеру С. Карно (1824 г.), все еще исходят из теории теплорода. Несмотря на это, Карно приходит к правильному выводу о том, что максимальный коэффициент полезного действия теплового двигателя, работающего за счет теплообмена между двумя телами с температурами T_1 и T_2[1] ($T_1 > T_2$), равен $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$ и не зависит от рабочего вещества (теорема Карно). Отсюда следует, что тепло не может быть превращено в работу, если нет разности температур. Дальнейшее развитие этой идеи закладывает позднее основу второго начала термодинамики.

Созданный С. Карно новый теоретический метод — метод циклов Карно — оказывает решающее влияние на развитие всей классической термодинамики: с его помощью начинают определять такие фундаментальные понятия, как абсолютная температура и энтропия. Карно впервые объединил уравнения Бойля — Мариотта и Гей-Люссака в так называемое уравнение состояния идеального газа $pv = RT$. Здесь p — давление, v — удельный объем, T — абсолютная температура, R — газовая постоянная. Его плодотворные идеи находят адекватное математическое выражение в работах Клайпе-

---

[1]) В первой части книги мы придерживаемся традиционных обозначений классической термодинамики: T — температура, S — энтропия и т. д.; во второй части используются другие обозначения, которые нашли широчайшее распространение в неравновесной термодинамике сплошных сред. Мы надеемся, что это облегчит чтение и не приведет к недоразумениям.

рона, в которых впервые вводится геометрическое изображение квазистатических процессов. На основе теоремы Карно о коэффициенте полезного действия идеального теплового двигателя У. Томсон (лорд Кельвин) дает определение абсолютного нуля термодинамической шкалы температур.

Скорее всего к утверждению правильных взглядов на природу тепла привело изучение процесса превращения механической работы в теплоту, начавшееся еще в конце XVIII в. в работах Б. Томпсона (графа Румфорда) и Г. Дэви. Новые открытия в области электромагнитных явлений и их практическое использование повысили интерес к взаимосвязи между различными физическими явлениями и к превращению одних форм движения в другие. Открытие механического эквивалента теплоты Р. Майером и Дж. Джоулем показало, что теплота есть форма движения, и привело к установлению закона сохранения и превращения энергии (Гельмгольц, 1847 г.). В качестве первого начала термодинамики формулируется закон сохранения и превращения энергии с учетом существования ее тепловой формы.

Развитие термодинамики во второй половине XIX в. явилось главной предпосылкой для создания и совершенствования новых типов тепловых двигателей и приобрело еще большее значение для технического прогресса. Необходимые фундаментальные теоретические основы ее закладываются Р. Клаузиусом (1850 г.) и У. Томсоном (1851 г.) в связи с открытием второго начала термодинамики.

Второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса: Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от холодного тела к более горячему.

Аналитическим выражением этого закона, который относится к произвольному циклическому процессу, совершаемому над рабочим телом с получением или отдачей бесконечно малого количества теплоты δQ [1]) при абсолютной температуре T, является соотношение

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0. \qquad (1.1)$$

Здесь знак равенства относится к обратимым, а знак неравенства — к необратимым процессам. Процесс называется обратимым, если при изменении внешних условий в обратной (по отношению к уже совершенному процессу) последовательности система проходит в обратном порядке все те состояния, через которые проходила ранее. В случае обрати-

---

[1]) Символ δ часто вводится в уравнения термодинамики, чтобы подчеркнуть разницу между полным дифференциалом (например, dS) и бесконечно малой величиной (например, δQ).

мого процесса из (1.1) следует, что величина $\delta Q/T$ является полным дифференциалом функции состояния системы:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \tag{1.2}$$

Функцию S Клаузиус считает мерой способности превращения теплоты в работу и называет *энтропией* (от греческого слова η τροπη — превращение). Новая аналитическая формулировка второго начала термодинамики для необратимых процессов

$$\frac{\delta Q}{T} < dS \tag{1.3}$$

по существу завершает построение ее основ.

Необходимо подчеркнуть, что Клаузиус вводит понятие энтропии (1865 г.), когда рассматривает квазистатические циклические процессы, и доказывает ее существование только для этого случая; однако, вопреки этому, он использует это понятие и для необратимых процессов. Убежденным сторонником применимости понятия энтропии к описанию необратимых процессов был М. Планк, который посвятил этому вопросу свою диссертацию (1879 г.).

Второе начало термодинамики в формулировке Кельвина: Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.

Вопрос об эквивалентности этих двух формулировок мы обсудим в разд. 1.3.

В отличие от обратимых во времени законов механики и электродинамики второе начало термодинамики впервые указывает на выделенность направления протекания реальных макроскопических процессов (так называемая макроскопическая необратимость). Из него следует, что во всякой теплоизолированной системе ($\delta Q = 0$) физические процессы ведут к увеличению энтропии ($dS \geqslant 0$) и превращению всех видов энергии в теплоту, причем это сопровождается постепенным выравниванием температуры во всей системе («тепловая смерть Вселенной»). Этот вывод резко противоречит уже утвердившейся к тому времени концепции о механической природе теплоты.

Трудности, которые возникают при попытках дать молекулярнокинетическое объяснение второго начала термодинамики являются причиной обособленности термодинамики как чисто описательной теории, отказывающейся от рассмотрения вопроса о сущности тепловых явлений [22]. В конце XIX и в начале XX в. развивается преимущественно так называемое аксиоматическое направление, связанное с именами Н. Н. Шиллера, К. Каратеодори, Т. А. Афанасьевой-Эренфест

и М. Борна. Ищут возможности обоснования термодинамики, исходя из принципов, отличных от тех, которые принадлежат Клаузиусу и Кельвину.

1.2. Аксиоматика Каратеодори

Первая удовлетворительная аксиоматика равновесной термодинамики была построена Каратеодори [41] в 1909 г. Не вникая в подробности, остановимся на ее наиболее существенных положениях.

Общепринятая точка зрения, которая сложилась к 1909 г., была следующей. «Существует физическая величина, называемая теплотой, отличная от механических величин (таких, как масса, сила, давление и др.), изменение которой может быть определено с помощью калориметрических измерений. При определенных условиях теплота сравнима с обыкновенной механической работой. Кроме того, при соприкосновении тел с различной температурой теплота всегда передается от более нагретого тела к более холодному и никогда в обратном направлении. Хотя не вводится никаких других предположений относительно сущности теплоты, можно построить теорию, описывающую всю совокупность экспериментальных результатов» [41].

В подходе Каратеодори понятия температуры и количества теплоты не являются первичными. Постулируется существование равновесных термодинамических систем, которые состоят из конечного числа жидких или газообразных гомогенных фаз φ_i, $i = 1, 2, \ldots, n$, и предполагается, что дальнодействующими силами (гравитационными, электромагнитными и др.) можно пренебречь. Тогда всякая равновесная фаза φ_i может быть описана чисто механическими макроскопическими величинами: объемом V_i, давлением p_i на тела, находящиеся с ней в соприкосновении, количеством $N_{i1}, \ldots, N_{i\beta}$ различных химических веществ и соединений в единице объема.

Специфика появляется при рассмотрении условий равновесия всей системы, причем необходимо учитывать физические свойства контактов как между отдельными фазами, так и системы с окружающими ее телами. Для этой цели вводятся важные понятия адиабатической стенки (перегородки) и адиабатического сосуда (оболочки), которые определяются через их свойства по отношению к понятию равновесия.

Сосуд, обладающий свойством оставлять в равновесии помещенные в него фазы и сохранять значения установленных для них параметров

$$V_i,\ p_i,\ N_{ik},\quad i = 1, 2, \ldots, \alpha;\quad k = 1, 2, \ldots, \beta, \tag{1.4}$$

когда внешние тела изменяются произвольным образом, оставляя, однако, сосуд неподвижным и сохраняя его форму и объем, называется адиабатическим, а помещенная в него система — адиабатически изолированной. Другими словами, состояние равновесия адиабатически изолированной системы может измениться только за счет изменения механических параметров адиабатической оболочки, т. е. при совершении над системой механической работы (при отсутствии дальнодействующих сил). Ясно, что в случае, когда фазы φ_1 и φ_2 разделены абсолютно жесткой и неподвижной адиабатической стенкой, их состояния равновесия полностью независимы друг от друга.

В случае неадиабатических твердых стенок между фазами (стенки проницаемы только для тепла, т. е. диатермичны, или же проницаемы, кроме того, и для некоторых химических веществ) равновесие возможно, только когда выполнено одно или несколько независимых условий вида

$$F_1(c_0, c_1, \ldots, c_{n+\Lambda}) = 0, \ \ldots, \ F_\Lambda(c_0, c_1, \ldots, c_{n+\Lambda}) = 0, \qquad (1.5)$$

где для простоты записи через $c_0, c_1, \ldots, c_{n+\Lambda}$ обозначена совокупность параметров (1.4). Соотношения (1.5) могут быть в принципе установлены экспериментально; они существуют и в тех случаях, когда между фазами нет материальных стенок.

Принято считать, что к системе (1.5) может быть присоединено $n+1$ уравнение вида

$$G_0(c_0, c_1, \ldots, c_{n+\Lambda}) = X_0, \ \ldots, \ G_n(c_0, c_1, \ldots, c_{n+\Lambda}) = X_n, \qquad (1.6)$$

таких, что общая система уравнений (1.5), (1.6) допускает единственное решение для величин $c_0, c_1, \ldots, c_{n+\Lambda}$ как функций новых параметров $X_0, X_1, \ldots, X_n$. Однозначное соответствие между различными возможными равновесными состояниями термодинамической системы (которые характеризуются величинами $c_0, c_1, \ldots, c_{n+\Lambda}$) и значениями параметров $X_0, X_1, \ldots, X_n$ позволяет рассматривать последние как обобщенные координаты состояния равновесия (мы назовем их координатами состояния). Геометрически равновесные состояния рассматриваемой системы могут быть представлены как точки в $(n+1)$-мерном евклидовом пространстве R^{n+1}.

При описании процесса изменения состояния необходимо учитывать еще одну величину, характеризующую это изменение, — внешнюю работу A, которая совпадает с механической работой сил, с которыми система действует на внешние тела.

Аксиома 1. (Первое начало термодинамики [41].) Любой фазе φ_i произвольной системы в положении равновесия соответствует функция U_i величин V_i, p_i, N_{ik} $(k = 1, \ldots, \beta)$, пропорциональная общему объему V_i этой фазы и называе-

мая внутренней энергией фазы. Сумма по всем фазам

$$U = \sum_{i=1}^{n} U_i \tag{1.7}$$

называется внутренней энергией системы. При любом адиабатическом изменении состояния сумма изменения внутренней энергии и внешней работы равна нулю:

$$U_к - U_0 + A_{ад} = 0, \tag{1.8}$$

где $U_к$ — конечное, а U_0 — начальное значения внутренней энергии. Важно отметить, что приведенная формулировка существенно опирается на первоначальное предположение об отсутствии сил с дальним радиусом действия — в противном случае внутренняя энергия U не будет аддитивной функцией.

Физический смысл этой аксиомы, как впрочем и всего построения Каратеодори, особенно ясно раскрыл Борн [33] (а также Клейн [14]). Аксиома 1 отражает экспериментальный факт, заключающийся в том, что для адиабатического перехода некоторого (макроскопического) тела из определенного начального состояния равновесия в некоторое конечное состояние равновесия всегда необходимо совершение одной и той же механической работы независимо от способа перехода. Следовательно, если фиксировать некоторое начальное равновесное состояние, то $A_{да} = U_0 - U$, где $U = U(X_0, X_1, \ldots, X_n)$ есть функция состояния, а U_0 — ее начальное значение.

Если работа совершается при неадиабатических условиях, она зависит от пути перехода из одного состояния в другое. Разность между внешней работой A для процесса при некоторых произвольных условиях и внешней работой $A_{ад}$ при адиабатических условиях называется количеством теплоты Q, которое передано системе:

$$Q = A - A_{ад} = U - U_0 + A. \tag{1.9}$$

Для произвольного элементарного процесса уравнение первого начала термодинамики (1.9) принимает вид

$$\delta Q = dU + \delta A. \tag{1.10}$$

В качестве второго начала термодинамики Каратеодори предложил аксиому адиабатической недостижимости.

Аксиома 2. В любой окрестности произвольно заданного начального состояния имеются состояния, которые не могут быть достигнуты с произвольной точностью с помощью адиабатического процесса.

Анализ следствий из приведенной аксиомы облегчается при рассмотрении так называемых простых систем[1]). Кара-

[1]) Понятие простой системы у Каратеодори отличается от обычно используемого другими авторами. (См., например, [2], гл 1, § 6, где дано более узкое определение простых систем.) — *Прим. перев.*

теодори называет простыми те системы, для которых: 1) все координаты состояния, кроме одной (например X_0), являются деформационными координатами; 2) вводятся некоторые предположения, обеспечивающие при адиабатических изменениях «нормальную» зависимость внешней работы от координаты X_0, которая не является деформационной координатой; 3) предполагается, что при квазистатическом адиабатическом изменении состояния внешнюю работу $A_{ад}$ можно измерить так, как будто производящие ее силы совпадают с теми, которые нужны для сохранения равновесия системы. В таком случае эти силы зависят только от равновесного состояния системы и выражение для работы равно интегралу от пфаффовой формы

$$\delta A = \sum_{i=1}^{n} p_i\, dX_i, \qquad (1.11)$$

в которой коэффициенты p_i $(i = 1, \ldots, n)$ — функции координат состояния $X_0, X_1, \ldots, X_n$.

Понятие квазистатического процесса введено Каратеодори для процессов, при которых в каждый момент времени состояние системы можно считать равновесным. Квазистатические процессы можно рассматривать как предел реальных процессов изменения деформационных координат $X_1(t), \ldots$ $\ldots, X_n(t)$, при котором скорости изменений этих координат $\dot{X}_1(t), \ldots, \dot{X}_n(t)$ равномерно стремятся к нулю, а совершенная в этом процессе работа является пределом работ, соответствующих реальным процессам.

В случае когда начальное состояние является равновесным, термин «квазистатический процесс» является синонимом термина «равновесный процесс». Каждый равновесный (квазистатический) процесс обратим [1]) [2, 14].

Отметим, что в рамки излагаемой теории легко включается и более общий случай, когда некоторые из фаз являются твердыми и имеют кристаллическое строение. Разница лишь в том, что величины, характеризующие такие системы, наряду с объемом V включают и другие деформационные координаты (инварианты деформаций — см. разд. 6.2.1), которые

---

[1]) По этому вопросу нет единого мнения у разных авторов. Часто приводится следующий аргумент: какими бы ни были медленными процессы диффузии или теплообмена, они необратимы. Указанная трудность характерна для теорий, которые концептуально недостаточно дифференцированы, — такой является, например, классическая термодинамика. Подчеркнем еще здесь, что квазистатический процесс в действительности не является процессом в собственном смысле слова: это лишь путь в пространстве равновесных состояний системы. Как удачно отмечено в работе [2], «..выводы, получаемые термодинамикой для равновесных процессов, играют в ней роль своего рода предельных теорем». К этому вопросу мы еще вернемся в разд. 1.4.

зависят от структуры твердых фаз. В этом случае коэффициенты, которые дополнительно появляются в выражении для элементарной работы (1.11), имеют характер обобщенных сил, сопряженных соответствующим обобщенным координатам.

Рассматривая простую систему с координатами состояния $\xi_0, X_1, \ldots, X_n$, где $X_1, \ldots, X_n$ — деформационные координаты, Каратеодори доказывает с помощью аксиомы 2 существование интегрирующего множителя $M(\xi_0, X_1, \ldots, X_n)$ для пфаффовой формы

$$\delta Q \equiv dU + \delta A = \frac{\partial U}{\partial \xi_0} d\xi_0 + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} + p_i \right) dX_i, \quad (1.12)$$

т. е.

$$\delta Q = M\, dX_0, \quad (1.13)$$

где $X_0 = X_0(\xi_0, X_1, \ldots, X_n)$ — функция состояния системы. Поскольку производная $\partial X_0/\partial \xi_0 = (1/M)(\partial U/\partial \xi_0)$ в соответствии со свойствами простых систем отлична от нуля, в качестве координат состояния можно выбрать $X_0, X_1, \ldots, X_n$. Эти так называемые нормированные координаты характеризуются соотношениями

$$M = \frac{\partial U}{\partial X_0}, \quad p_i = -\frac{\partial U}{\partial X_i}, \quad i = 1, \ldots, n. \quad (1.14)$$

Теперь уравнение для квазистатических адиабатических процессов принимает вид (см. (1.13))

$$X_0 = \text{const}. \quad (1.15)$$

Система координат остается, конечно, нормированной и при замене X_0 произвольной функцией $f(X_0)$.

Физическая интерпретация интегрирующего множителя $M(X_0, X_1, \ldots, X_n)$ и координаты X_0 раскрывается после анализа теплового равновесия между двумя системами. Пусть даны две системы Σ_1 и Σ_2 с нормированными координатами $X_0, X_1, \ldots, X_n$ и $Y_0, Y_1, \ldots, Y_m$ соответственно. Контакт между этими системами (диатермическая стенка) определяется следующими свойствами:

1. Координаты деформации обеих систем могут изменяться независимо друг от друга.

2. Если вся система адиабатически изолирована, после любого деформационного изменения равновесие наступает за конечное время.

3. Вся система находится в равновесии тогда и только тогда, когда между нормированными координатами существует определенная зависимость вида

$$F(X_0, X_1, \ldots, X_n; Y_0, Y_1, \ldots, Y_m) = 0. \quad (1.16)$$

4. Системы Σ_1 и Σ_2 находятся в равновесии, когда каждая из них (при аналогичных условиях) находится в равновесии с третьей системой Σ_3.

Напомним, что последнее свойство — транзитивность термодинамического равновесия — имеет фундаментальное значение и часто формулируется как нулевое начало термодинамики [14]. Из него выводится существование понятия температуры.

Действительно, в силу свойства 4 каждое из трех уравнений, определяющих условие равновесия между системами Σ_1 и Σ_2, Σ_1 и Σ_3, Σ_2 и Σ_3 (см. (1.16)), является следствием двух остальных. Это возможно только в том случае, если эта система уравнений имеет вид [41]

$$\rho(X_0, X_1, \ldots, X_n) = \tau, \quad \sigma(Y_0, Y_1, \ldots, Y_m) = \tau, \tag{1.17}$$

где τ — функция состояния третьего тела Σ_3. Следовательно, тело Σ_3 можно рассматривать в качестве термометра, а величину τ — как эмпирическую температуру. Уравнения (1.17) называются уравнениями состояния систем Σ_1 и Σ_2. Неоднозначность в выборе функций (1.17) отражает неоднозначность выбора термодинамической шкалы температур.

Исходя из аддитивности внутренней энергии и совершаемой системой внешней работы и из того факта, что система, составленная из Σ_1 и Σ_2, также является простой, а следовательно, пфаффова форма $\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$ имеет свой интегрирующий множитель, Каратеодори показал, что интегрирующие множители M и N для δQ_1 и δQ_2 соответственно должны иметь вид

$$M = Cf(\tau)\frac{\alpha(X_0)}{C}, \quad N = Cf(\tau)\frac{\beta(Y_0)}{C}. \tag{1.18}$$

При заданной эмпирической шкале температуры τ функция $f(\tau)$ универсальна и определена с точностью до постоянного множителя C. Если произвольным образом фиксировать разность значений $Cf(\tau)$ в двух точках τ_1 и τ_2, то величина

$$T = Cf(\tau), \tag{1.19}$$

называемая абсолютной температурой, не зависит от выбора эмпирической температуры (т. е. от термометрического тела).

Функция состояния S, определенная с точностью до аддитивной постоянной уравнением

$$dS = \frac{\alpha(X_0)}{C} dX_0, \tag{1.20}$$

совпадает с введенной Клаузиусом энтропией (см. (1.2))

$$\delta Q = T\,dS. \tag{1.21}$$

Из (1.19) и (1.20) следует, что знак изменения энтропии связан со знаком абсолютной температуры. Каратеодори доказал, что если выбрать абсолютную температуру положительной, то при произвольном процессе (между двумя равновесными состояниями), совершаемом произвольной термодинамической системой, энтропия либо не может убывать, либо не может расти.

Отметим прежде всего, что в случае нормированных координат энтропия зависит только от недеформационной переменной X_0, $S = S(X_0)$ и в силу (1.15) остается постоянной при любом квазистатическом адиабатическом процессе. Если переменную X_0 выразить через S при помощи уравнения (1.20), то из первого закона термодинамики следует, что при любом адиабатическом процессе изменение энтропии по отношению к произвольно выбранному начальному состоянию можно определить через совершенную адиабатическую работу $A_{ад}$ из уравнения

$$U(S, X_1 \ldots, X_n) - U_0 + A_{ад} = 0. \qquad (1.22)$$

Из соображений непрерывности предполагается, что возможные значения энтропии заполняют некоторый интервал $\mathsf{I} \subset \mathbf{R}^1$. Доказывается, что начальное значение энтропии S_0 не может быть внутренней точкой интервала I. Допустим обратное, т. е. пусть существует окрестность Δ_0 точки S_0, $\Delta_0 \subset \mathsf{I}$. Тогда любого состояния $(S, X_1, \ldots, X_n)$, $S \in \Delta_0$ можно достичь адиабатическим путем из исходного состояния $(S_0, X_1^0, \ldots$ $\ldots, X_n^0)$. Действительно, это может произойти, например, в результате последовательного совершения адиабатического нестатического процесса $(S_0, X_1', \ldots, X_n') \to (S, X_1', \ldots, X_n')$ и адиабатического квазистатического процесса $(S, X_1', \ldots$ $\ldots, X_n') \to (S, X_1, \ldots, X_n)$. Полученный результат противоречит аксиоме 2, и, следовательно, начальное значение энтропии может быть только крайней точкой интервала I. Согласно Каратеодори, изменяя начальное состояние, с учетом непрерывности получаем, что во всех случаях изменение энтропии данной адиабатически изолированной термодинамической системы может происходить только в одном направлении: или только расти, или только убывать. Вследствие аддитивности энтропии это свойство распространяется и на произвольные системы, т. е. для определения направления изменения энтропии любой системы при произвольном адиабатическом процессе достаточен один-единственный эксперимент. В качестве следствия получаем, что если в результате данного процесса энтропия системы изменилась, то этот процесс адиабатически необратим.

Построение Каратеодори существенно основывается на доказанной им теореме об интегрируемости пфаффовых форм (см. комментарий в разд. 1.3). Смысл аксиомы об адиабатической недостижимости в этом контексте заключается в следующем. Пусть дифференциальная пфаффова форма (1.12) такова, что произвольно близко к каждой точке $P(X_0, X_1, \ldots, X_n)$ существуют точки, недостижимые из P вдоль интегральных кривых уравнения $\delta Q = 0$ (адиабатический процесс); тогда приращение δQ имеет интегрирующий множитель, или, другими словами, уравнение $\delta Q = 0$ голономно. При наличии более двух переменных существование интегрирующего множителя является исключительной особенностью коэффициентов в выражении (1.12); в силу второго закона термодинамики именно такой особенностью обладают дифференциальные пфаффовы формы δQ для макроскопических физических систем.

Интересно отметить, что М. Планк, исходя из неправильного доказательства, в котором использовалась возможность явного вычисления δQ для идеального газа, считал голономность уравнения $\delta Q = 0$ тривиальным фактом. Этим можно объяснить то обстоятельство, что весь смысл второго закона термодинамики он вкладывал в свойство роста энтропии [1].

Значительную роль о популяризации подхода Каратеодори сыграла вышедшая в 1921 г. работа Борна [33].

1.3. Анализ классических формулировок термодинамики

1.3.1. Вклад Афанасьевой-Эренфест

Существенный вклад в анализ основ термодинамики внесла Афанасьева-Эренфест [1]. Она раскрыла логическую неудовлетворительность классических формулировок второго закона термодинамики, данных Клаузиусом и Кельвином, в которых, по ее мнению, слиты воедино два существенно разных положения: 1) о существовании интегрирующего множителя для δQ, т. е. о существовании абсолютной температуры и энтропии, и 2) о неизбежном возрастании энтропии в реальных адиабатических процессах.

Анализируя содержание принципов Клаузиуса и Кельвина с точки зрения термостатики, Афанасьева-Эренфест показала, что существование температуры и энтропии не зависит от необратимости реальных процессов. Их существование может быть доказанно как на основе классических формулировок:

1) при циклическом процессе невозможно превращение тепла в работу без того, чтобы некоторое его количество

перешло от более нагретого тела к более холодному (Кельвин),

2) при циклическом процессе невозможен переход тепла от более холодного тела к более нагретому без превращения некоторого количества работы в тепло (Клаузиус),

так и на основе обратных постулатов:

1′) при циклическом процессе невозможно превращение работы в тепло без того, чтобы некоторое количество тепла перешло от более холодного тела к более нагретому,

2′) при циклическом процессе невозможен переход тепла от более нагретого тела к более холодному без превращения некоторого количества тепла в работу.

Афанасьева-Эренфест разделила второе начало термодинамики для квазистатических процессов на четыре аксиомы [1]:

Аксиома 1 (об энтропии). Если на некотором бесконечно малом пути, связывающем два бесконечно близких состояния термодинамически однородной системы, $\delta Q \neq 0$, то между этими состояниями невозможен никакой обходный чисто адиабатический квазистатический путь.

Аксиома 2 (о тепловой связи). Существует только одна форма равновесной тепловой связи — это связь при равных температурах.

Аксиома 3 (об однозначности энтропии). Интеграл $\oint \delta Q/T$ по замкнутому квазистатическому пути всегда равен нулю.

Аксиома 4 (о температуре). Интегрирующий множитель $f(\tau)$ в выражении для δQ при всех значениях (эмпирической температуры) τ имеет постоянный знак.

В рамках квазистатической теории первые три аксиомы достаточны для обоснования формулировки Кельвина, а все четыре — для обоснования формулировки Клаузиуса.

В работе [1] указаны и некоторые недостатки аксиоматической теории Каратеодори. Во-первых, в аксиоме об адиабатической недостижимости без оговорок принимается условие о термической однородности системы. Это условие существенно для голономности уравнения $\delta Q = 0$ [2, с. 53]. Для термически неоднородных систем необходимо специальное определение энтропии: «энтропией термически неоднородной системы мы будем называть сумму энтропий ее термически однородных частей» [1].

Во-вторых, Каратеодори не использует полного содержания аксиомы об адиабатической недостижимости, а только ту ее часть, которая относится к квазистатическим процессам.

Действительно, голономность уравнения

$$\delta Q = \sum_{i=0}^{n} Q_i(X_0, X_1, \ldots, X_n)\, dX_i = 0 \qquad (1.23)$$

зависит только от структуры функций $Q_i(X_0, X_1, \ldots, X_n)$, которые характеризуют систему в состоянии равновесия. На этот факт не может влиять существование или несуществование нестатических адиабатических переходов между данными равновесными состояниями.

В-третьих, само существование энтропии как функции состояния недостаточно для обоснования ее возрастания.

Анализируя понятие необратимости, Афанасьева-Эренфест раскрывает его разные аспекты, которые часто смешиваются. Существует элементарная необратимость, которая означает только то, что данный адиабатический (нестатический) процесс перехода из состояния P_1 в состояние P_2 не может быть совершен в обратной последовательности (через те же состояния). Необратимость второго рода означает, что не существует никакого обходного адиабатического процесса из P_2 в P_1. Принципиально важной для термодинамики является именно необратимость второго рода, в частности для равновесной термодинамики — сужение ее содержания до квазистатической адиабатической недостижимости.

Нестатические адиабатические процессы мыслимы в обоих направлениях. Их элементарная необратимость (не все мыслимые нестатические процессы возможны) является особым понятием; ее необходимо установить при помощи специальных аксиом двух типов: аксиомы, запрещающей обратимость некоторого нестатического процесса, и аксиомы, определяющей направление этого процесса. Например, в качестве аксиомы второго типа можно принять следующую: нестатические процессы протекают в направлении выравнивания значений параметров.

1.3.2. Современные оценки

Можно указать еще на целый ряд недостатков классических формулировок термодинамики. Например, в работе [65] отмечена некоторая неоднозначность определений — точное значение понятий «квазистатический» и «обратимый» остается неясным[1]. В работе Каратеодори недостаточно хорошо опре-

[1] Может быть, в этом состоит причиина того, что в двух аксиоматических теориях, которые, по мнению их авторов, являются прямым развитием подхода Каратеодори, встречаются два в точности противоположных утверждения: «квазистатический процесс может быть как обратимым, так и необратимым» (Дьярмати [57]) и «любой квазистатический процесс обратим и наоборот» (Ландсберг [65]).

делен термин «диатермический», так как понятия о теплоте и тепловом равновесии определяются позднее.

При построении термодинамики как физической теории в качестве первоначальных (исходных) понятий следует принять понятия и законы других базисных теорий — механики, электродинамики и т. д. Специфическими для термодинамики являются взаимодействия, которые приводят к энергетическому обмену между системами, находящимися в равновесии с точки зрения базисных физических теорий (диатермический контакт).

В этом аспекте подход Каратеодори выглядит более последовательным, так как в нем понятия теплоты и температуры не являются исходными, как в формулировках Клаузиуса и Кельвина, а строятся на основе базисных понятий. Привлекательность теории Каратеодори определяется в большой степени и принятым в ней чисто аналитическим методом. В рамках этого метода мы имеем дело непосредственно с термодинамическими координатами и уравнениями для системы, не привлекая на помощь «всесильную» машину Карно [104]. Именно поэтому такой подход привлек большое число последователей (особенно в последние два десятилетия), и его упрощению и уточнению посвящен ряд работ [36, 63, 66, 89, 101, 104].

Однако в теории Каратеодори имеются следующие существенные недостатки:

1. В термодинамике под понятием эмпирической температуры понимается любая функция $\tau\colon \mathcal{P} \to \mathbf{R}$, которая каждому равновесному состоянию $P \in \mathcal{P}$ термодинамической системы Σ ставит в соответствие вещественное число $\tau(P)$ таким образом, что два состояния P_1 и P_2 двух систем Σ_1 и Σ_2 находятся в тепловом равновесии тогда и только тогда, когда $\tau(P_1) = \tau(P_2)$.

Нулевое начало термодинамики само по себе недостаточно для строгого вывода существования эмпирической температуры. Простой контрпример приведен в работе [68]. Обозначим координаты состояния системы Σ_i через P_i и допустим, что условие равновесия любых двух систем Σ_i и Σ_j имеет вид

$$F_{ij}(P_i, P_j) \equiv a_{ij}\,[\theta_i(P_i) - \theta_j(P_j)]^2 + b_{ij}\,[\varphi_i(P_i) - \varphi_j(P_j)]^2 = 0, \tag{1.24}$$

где a_{ij} и b_{ij} — константы, а θ_i и φ_i — функции состояния P_i соответствующей системы Σ_i. Очевидно, что любые два из равенств

$$F_{12}(P_1, P_2) = 0, \quad F_{23}(P_2, P_3) = 0, \quad F_{13}(P_1, P_3) = 0 \tag{1.25}$$

обусловливают третье (см. разд. 1.2), но существуют две эмпирические температуры θ и φ, так как условия равнове-

сия (1.24) эквиваленты уравнениям (ср. (1.17))

$$\theta_i(P_i) = \theta, \quad \varphi_i(P_i) = \varphi, \tag{1.26}$$

где θ и φ — функции состояния термометрического тела.

Очевидно, что свойство транзитивности равновесия не является достаточным, и существование термометра (единственной эмпирической температуры) — независимый постулат, который неявно принимается в классических формулировках термодинамики.

Примем сейчас, что существует эмпирическая температура τ и что законы термодинамики позволяют доказать существование универсальной функции $f(\tau)$, которая является интегрирующим множителем для пфаффовой формы δQ, т. е. $\delta Q = f(\tau)\,dS$, где S — функция состояния системы. Как отметил Земанский [104], Каратеодори неявно допускает, что сама функция $f(\tau)$ также является эмпирической температурой (в смысле данного определения), т. е. что из $\tau_1 \neq \tau_2$ следует $f(\tau_1) \neq f(\tau_2)$. В действительности этого нельзя доказать на основе его аксиом. Например, аксиома об адиабатической недостижимости выполняется и в случае, когда линейная дифференциальная форма δQ сама по себе есть полный дифференциал и $f(\tau) = \text{const}$.

Проанализируем в этом аспекте, следуя работе [104], другие классические формулировки второго начала термодинамики, принадлежащие Клаузиусу и Кельвину. С этой целью рассмотрим систему, которая совершает цикл Карно 1—2—3—4, где изотермы 1 и 3, соответствующие эмпирическим температурам τ_1 и τ_3 ($\tau_1 < \tau_3$), связаны адиабатами 2 и 4 ($\delta Q_2 = \delta Q_4 = 0$). Если на изотерме 1 система поглощает тепло $\delta Q_1 = f(\tau_1)\,dS > 0$, то на изотерме 3 она отдает тепло $-\delta Q_3 = f(\tau_3)\,dS$. Работа, совершаемая над системой за полный цикл, в соответствии с первым началом термодинамики есть $-\delta A = (f(\tau_3) - f(\tau_1))\,dS$. Из закона Клаузиуса (разд. 1.1) следует, что $f(\tau_3) \neq f(\tau_1)$, так как в противном случае единственным результатом циклического процесса будет передача тепла от более холодного тела (при τ_1) к более горячему (при τ_3). Из формулировки Кельвина (разд. 1.1) следует только невозможность того, чтобы функция $f(\tau)$ принимала нулевое значение. Поскольку если существует температура $\tau = \tau'$, при которой $f(\tau') = 0$, то, выбрав в рассматриваемом цикле $\tau_3 = \tau'$, получим, что единственный результат процесса — превращение тепла $\delta Q_1 = f(\tau_1)\,dS$ в работу. Следовательно, только из закона Клаузиуса следует, что функция $f(\tau)$ обладает свойствами абсолютной температуры.

Как отметил Земанский [104], в классической термодинамике возможность пренебречь теоретической неэквивалентностью законов Клаузиуса и Кельвина связана исключи-

тельно с допущением существования идеального газа, так как $f(\tau)$ — универсальная функция, не зависящая от свойств системы: достаточно только, чтобы для одной системы $f(\tau)$ была строго монотонной функцией эмпирической температуры.

2. Доказательство математической теоремы Каратеодори об интегрируемости пфаффовых форм, а отсюда и доказательство существования энтропии и абсолютной температуры содержат пробел: корректная теорема доказывает только существование локального интегрирующего множителя для δQ в окрестности любой точки [31]. К счастью, оказывается, что это обстоятельство не является решающим для достижения конечной цели: локальная теорема достаточна, если принять существование эмпирической температуры и сделать некоторые специальные предположения о термодинамическом конфигурационном пространстве [31]. В 1968 г. Бойлин [35] показал, что существование непрерывной эмпирической энтропии[1]), установленное в работе [37], и существование локального интегрирующего множителя для δQ, взятые вместе, достаточны для существования глобального интегрирующего множителя, который превращает δQ в дифференциал (дифференцируемой) эмпирической энтропии. Если, кроме того, принять, что существует и эмпирическая температура, то с помощью стандартных аргументов устанавливается существование термодинамической энтропии.

Заметим теперь, что эмпирической энтропией называют любую вещественнозначную функцию состояния системы $\eta = \eta(P)$, которая обладает следующим свойством: состояние P' является адиабатически достижимым из состояния P тогда и только тогда, когда $\eta(P) \leqslant \eta(P')$. Используя идею Каратеодори об упорядочении состояний с помощью соотношения об адиабатической недостижимости, можно привести правдоподобные аргументы, которые доказывают существование эмпирической энтропии [89, 101]. Строгое доказательство существования, основанное на свойстве непрерывности внутренней энергии, приведено в работе [37]. Основные его положения сводятся к следующему.

Рассмотрим простую систему с n деформационными координатами $X = (X_1, \ldots, X_n)$ и с одной недеформационной координатой ξ. Примем, что множество всех возможных состояний системы $\mathcal{S}$ представляет собой связную область в $(n+1)$-мерном евклидовом пространстве[2]). Из первого на-

---

[1]) Об определении эмпирической энтропии см. ниже. — *Прим. перев.*

[2]) Как справедливо отмечается в работе [66], предположение о евклидовости фазового пространства является довольно грубым, так как евклидова метрика не имеет термодинамического смысла.

чала термодинамики и из постулата непрерывности совершаемой над системой адиабатической работы $A_{ад}$, которая является функцией начального и конечного состояний, следует существование непрерывной внутренней энергии ($\Delta A_{ад}=\Delta U$). В качестве недеформационной координаты выбирается внутренняя энергия U ($\xi \equiv U$). Состояния (ξ, X), которые удовлетворяют условию $X = \mathrm{const}$, т. е. имеют заданную конфигурацию X, изображаются прямой линией L_X в $\mathcal{S}$.

А. Утверждается, что если при произвольном фиксированном начальном состоянии (ξ^0, X^0) работа $A_{ад}$ принимает непрерывное множество значений с нижней границей нуль ($A_{ад} \geqslant 0$), то конечные состояния соответствующих изотермических ($X = X^0$) адиабатических процессов непрерывно пробегают точки L_{X^0}, которые лежат «над» состоянием $(\xi^0, X^0) \in L_{X^0}$, т. е. $\xi \geqslant \xi^0$. Адиабатическая недостижимость состояний $(\xi < \xi^0, X^0) \in L_{X^0}$ следует из аксиомы Каратеодори. Действительно, из допущения, что существует хотя бы одно состояние (ξ', X^0), $\xi' < \xi^0$, которое адиабатически достижимо из (ξ^0, X^0), следует, что все состояния $(\xi \geqslant \xi', X^0)$ также будут адиабатически достижимы из (ξ^0, X^0) $[(\xi^0, X^0) \to \to (\xi', X^0) \to (\xi \geqslant \xi', X^0)]$. Если (ξ'', X'') — произвольное состояние из ε-окрестности (ξ^0, X^0), то с помощью обратимого адиабатического процесса систему можно привести из (ξ'', X'') в некоторое другое состояние (ξ''', X^0), причем совершаемая над системой работа стремится к нулю, когда $\varepsilon \to 0$ (в силу непрерывности $A_{ад}$). Из непрерывности энергии U следует, что $(\xi'' - \xi''')$, а отсюда и $(\xi''' - \xi^0)$ также стремятся к нулю при $\varepsilon \to 0$. Так как $\xi' < \xi^0$, то при достаточно малом ε получаем, что $\xi' < \xi''$, так что состояние (ξ'', X'') достижимо из (ξ^0, X^0). Последнее противоречит аксиоме Каратеодори, поскольку (ξ'', X'') — произвольное состояние из ε-окрестности (ξ^0, X^0). Следовательно, все состояния $(\xi < \xi^0, X^0)$ адиабатически недостижимы из (ξ^0, X^0).

Б. Доказательство заканчивается проверкой положения о том, что все адиабатические процессы, которые начинаются из данного начального состояния (ξ^0, X^0) и в результате которых конфигурация системы изменяется от X^0 до X, заканчиваются в единственной точке $(\xi, X) \in L_X$. Допустим обратное: пусть существуют два обратимых адиабатических процесса, которые начинаются в (ξ^0, X^0) и заканчиваются при конфигурации X в двух разных состояниях (ξ', X) и (ξ'', X). Поскольку эти состояния взаимно обратимо достижимы, то обстоятельство, что оба они лежат на прямой L_X, противоречит доказанному в п. А.

Построение эмпирической энтропии теперь элементарно: каждому состоянию P в $\mathcal{S}$ поставим в соответствие число η, равное значению недеформационной координаты ξ однознач-

но определимого состояния (ξ, X^0) с выбранной стандартной конфигурацией X^0, которое может быть обратимо адиабатически связано с P. Тогда если для двух состояний P_1 и P_2 имеет место неравенство $\eta_1 > \eta_2$, то состояние P_2 адиабатически недостижимо из P_1, а состояние P_1 адиабатически достижимо из P_2. Если $\eta_1 = \eta_2$, то состояния P_1 и P_2 взаимно адиабатически достижимы. Функция η: $\mathcal{S} \to \mathrm{R}$ непрерывна, она и представляет собой эмпирическую энтропию. Таким образом, фазовое пространство системы разбивается на непересекающиеся гиперповерхности постоянной эмпирической энтропии.

Существенная роль аргументов непрерывности, которые используются в доказательстве теоремы Каратеодори о существовании энтропии, иллюстрируется следующим примером [66]. Допустим, что множество состояний, адиабатически недостижимых из данного начального состояния $P_0 = (\xi^0, X^0)$, соответствует всем остальным точкам прямой линии в фазовом пространстве, проходящей через точку P_0 и имеющей фиксированное стандартное направление. Тогда аксиома об адиабатической недостижимости удовлетворяется тривиальным образом, а фазовое пространство не разбивается на поверхности постоянной энтропии и теорема Каратеодори не справедлива.

3. Принадлежащее Каратеодори доказательство того, что энтропия любой системы при адиабатических процессах, начинающихся из произвольного начального состояния, изменяется только в одном направлении, т. е. либо никогда не возрастает, либо никогда не убывает, содержит в себе некоторые несформулированные в явном виде предположения о непрерывности, которые невозможно однозначно извлечь из контекста доказательства [66].

Важность этих дополнительных предположений проиллюстрирована Ландсбергом [66] при помощи специально построенного примера системы, состояния которой удовлетворяют аксиоме Каратеодори об адиабатической недостижимости, и тем не менее ее энтропия может как расти, так и убывать при адиабатических процессах в зависимости от начального состояния. Действительно, пусть η_0 — эмпирическая энтропия начального состояния и пусть адиабатически недостижимые значения эмпирической энтропии задаются условиями

$$\eta > \eta_0, \quad \text{если} \quad \eta_0 \geqslant \bar{\eta},$$
$$\eta < \eta_0 \ \text{и} \ \eta \geqslant \bar{\eta}, \quad \text{если} \quad \eta_0 < \bar{\eta},$$

где $\bar{\eta}$ — некоторое характеристическое значение энтропии. Легко проверить, что 1) любые два состояния адиабатически связаны, 2) эта адиабатическая связь обладает свойством

транзитивности и 3) в любой окрестности каждого состояния P существует состояние, которое адиабатически недостижимо из P. Особенности этой системы можно было бы отнести полностью к свойствам нестатических процессов, а энтропию считать достаточно гладкой функцией термодинамических координат.

В этой связи представляет интерес замечание Тёрнера [101], что даже если отказаться от дополнительных предположений о непрерывности по отношению к изменению начального состояния, то это не приведет ни к каким изменениям в термодинамике обычных систем. Причина состоит в том, что во всех случаях внутреннюю энергию системы можно увеличить путем фрикционного перемешивания или с помощью другого аналогического (нестатнческого) адиабатического процесса, что всегда приводит к изменению эмпирической энтропии в одном и том же направлении. Действительно, как мы уже отмечали, переход от одной гиперповерхности постоянной энтропии к другой всегда соответствует изменению внутренней энергии при постоянной конфигурации системы и наоборот.

1.3.3. Связь между принципами Клаузиуса, Кельвина и Каратеодори

В отличие от принципов Клаузиуса и Кельвина аксиома адиабатической недостижимости Каратеодори не имеет статуса постулата, являющегося прямым обобщением опыта. Некоторые авторы (например, Земанский [104]) считают, что эта аксиома мало добавляет к нашему пониманию природы и не является необходимой для вывода уравнений, выражающих следствия из второго начала термодинамики. Как было установлено сравнительно недавно, вопреки намерению Каратеодори обобщить термодинамику, его аксиома об адиабатической недостижимости является прямым следствием принципов Кельвина и Клаузиуса. Купер [44] считает этот вывод тривиальным и, принимая необходимость предположений о непрерывности, приводит в этой связи следующие аргументы. Каждая термодинамическая система либо включает в себя два тепловых резервуара и механическую систему, над которой можно совершить работу, либо ее можно привести в равновесие с такого рода дополнительными системами, образовав одну расширенную термодинамическую систему. В произвольной окрестности каждого данного состояния расширенной системы, очевидно, существуют состояния, которые отличаются от исходного только тем, что некоторое количество теплоты передано от более холодного к более горячему телу, или тем, что некоторое количество теплоты превращено в ме-

ханическую работу. Переходы к этим состояниям запрещены соответственно постулатами Клаузиуса и Кельвина, откуда следует аксиома Каратеодори.

Первое доказательство того, что аксиомы Каратеодори являются следствием принципа Кельвина, дано в 1964 г. Ландсбергом [67]. Оно проведено для случая, когда в качестве недеформационной координаты выбрана внутренняя энергия U. Титулаер и Ван Кампен [97] модифицировали доказательство для переменных (τ, X), где τ — эмпирическая температура, вследствие чего отпало допущение, что $\partial U/\partial t$ всегда отлично от нуля. Это позволило им установить, что единственными системами, для которых выполняется принцип Кельвина, но не выполняется аксиома Каратеодори, являются чисто механические системы. Вызывает удивление, что эти важные результаты, выясняющие статус теории Каратеодори, получены через полвека после ее создания, притом с помощью довольно элементарных рассуждений.

Следуя работе [97], предположим, что аксиома Каратеодори не выполнена. Тогда существует точка $P_0 = (\tau, X^0)$ с окрестностью Δ_0, такой, что любая точка из Δ_0 адиабатически достижима из P_0. Коэффициенты $Q_i(P)$, $i = 0, 1, \ldots, n$, в линейной дифференциальной форме для элементарного количества теплоты

$$\delta Q = Q_0\, d\tau + \sum_{i=1}^{n} Q_i\, dX_i$$

либо тождественно равны нулю в Δ_0, либо отличны от нуля хотя бы в одной точке $P_1 \in \Delta_0$, такой, что $\delta Q > 0$ при переходе по отрезку P_1P_0. Если образовать замкнутый цикл, возвращая систему из P_0 в P_1 по адиабатическому пути, единственным результатом циклического процесса будет поглощение системой теплоты и превращение ее (в силу первого начала термодинамики) в механическую работу. Из полученного противоречия с принципом Кельвина следует, что первоначальное допущение о несправедливости аксиомы Каратеодори не верно. Остается рассмотреть случай, когда $Q_i(P) \equiv 0$, $i = 0, 1, \ldots, n$, для всех $P \in \Delta_0$. Тогда $\delta A = dU$, где функция $U = U(X_1, \ldots, X_n)$ не зависит от τ, так как $\partial U/\partial \tau \equiv Q_0 \equiv 0$. Этот случай соответствует чисто механической системе.

В свете этих результатов логично принять аргументы Земанского [104] о том, что аналитический метод Каратеодори может быть использован и без изменения формулировки второго начала термодинамики, которая была дана Клаузиусом или Кельвином.

Обратный вопрос — следует ли принцип Кельвина из аксиомы Каратеодори — исследован в 1965 г. Даннинг-Девисом

[47]. Рассмотрим в фазовом пространстве простой термодинамической системы с координатами (U, X) два состояния: $P=(U, X)$ и $P'=(U', X)$, $U'<U$, которые лежат на прямой линии постоянной конфигурации L_X $(X=\text{const})$. Примем, что из аксиомы Каратеодори следует существование непрерывной эмпирической энтропии. Так как каждая линия постоянной конфигурации пересекает каждую поверхность постоянной энтропии в одной точке, состояния P и P' лежат на разных поверхностях и, следовательно, не могут быть связаны обратимым адиабатическим процессом. Остаются две возможности: 1) P достижимо из P' нестатическим адиабатическим процессом или 2) P' достижимо из P нестатическим адиабатическим процессом, которые не могут реализоваться одновременно. Пусть реализуется первая из них. Такую систему можно привести из состояния P' в состояние P нестатическим адиабатическим процессом, при котором возрастание внутренней энергии $U-U'$ осуществляется благодаря совершению работы $A_{\text{ад}}$ над системой. Фиксируя деформационные координаты, систему можно возвратить из P в P'; при этом работа не совершается, а уменьшение внутренней энергии осуществляется путем выделения тепла $Q=U-U'>0$. Таким способом в рассматриваемом циклическом процессе происходит полное превращение работы в тепло. Пусть теперь реализуется вторая возможность. Аналогичные рассуждения показывают, что в процессе перехода из состояния P' в состояние P по линии L_X работа не совершается, а увеличение внутренней энергии происходит благодаря поглощению системой тепла $Q=U-U'$. Возвращаем систему из P в P' нестатическим адиабатическим процессом, причем уменьшение внутренней энергии происходит благодаря совершению работы $A_{\text{ад}}$ системой. Единственным результатом этого процесса будет превращение тепла в работу.

Из приведенного анализа [47] следует, что в результате рассмотренного циклического процесса: 1) работу нельзя полностью превратить в тепло или 2) тепло нельзя полностью превратить в работу. Принцип Кельвина следует отсюда, если дополнительно предположить, что каждый цикл можно разложить на циклы рассмотренного выше типа и что реализуется вторая возможность, а не первая.

Исходя из представленных результатов, Ландсберг [68] предлагает рассматривать работу Каратеодори не как попытку аксиоматизации термодинамики, а лишь как вклад в разграничение простых форм механических и термодинамических систем в терминах топологических свойств фазового пространства. Если состояния, в окрестности которых существуют адиабатически недостижимые из них состояния, назвать i-точками, а состояния, которые не являются i-точками,

назвать *a*-точками, то упомянутое разграничение можно сформулировать так: для простых механических систем все точки фазового пространства являются *a*-точками; для простых термодинамических систем все точки фазового пространства являются *i*-точками.

1.3.4. Термодинамика Гиббса

Как отмечает Тисса [93], фактическое применение трех основных начал термодинамики требует ряда дополнительных предположений о свойствах материальных систем, без которых трудно вывести какие-либо значимые результаты. В отличие от универсального характера законов термодинамики эти дополнительные предположения содержат более или менее ограничительные приближения, которые обычно не анализируются достаточно внимательно. Уточнение дополнительных предположений приводит не только к созданию более строгой теории, но и открывает новые области для исследования там, где возможности классической теории кажутся исчерпанными.

Тисса выделяет в классической равновесной термодинамике две независимые логические структуры: теорию Клаузиуса — Кельвина, с одной стороны, и теорию Гиббса — с другой. В первой теории термодинамическая система является «черным ящиком»: вся необходимая информация о ее поведении выводится из количества энергии, переданной системе при помощи двух идеализированных устройств — резервуара тепла и резервуара работы. Здесь исходным является пространство нетермодинамических величин — объема, давления и молярных количеств компонентов. Центральный результат — установление понятий о внутренней энергии, энтропии, абсолютной температуре с помощью наблюдаемых величин.

В теории Гиббса [6] в центре внимания находится собственно система, причем понятия внутренней энергии и энтропии считаются данными. Эта теория дает более детальное описание состояния равновесия, которое включает в себя химическую и фазовую структуры. Для этой теории существенно то, что в ней уникальную роль играет специальное фазовое пространство (называемое пространством Гиббса) экстенсивных параметров — энтропии, объема и молярных чисел. Единственная поверхность в этом пространстве (называемая примитивной поверхностью) дает компактное представление всех термостатических свойств данной фазы.

Формулировка теории Гиббса о фазовом равновесии в виде автономной логической структуры раскрывает некоторые дефекты в классической теории, например неясность в вопросе об отождествлении и разграничении двух фаз. Пренебрежение

различием в свойствах симметрии фаз с одинаковым химическим составом и одинаковой плотностью экстенсивных величин приводит к невозможности описания фазовых переходов второго рода. Кроме того, термодинамические системы рассматриваются как некоторые нерасчлененные объекты, связанные только с вспомогательными макроскопическими устройствами (в противоположность конструктивному принципу статистической механики). Этот способ описания не позволяет учесть наличие флуктуационных состояний системы.

Построенная Тиссой [93] аксиоматическая гиббсова термодинамика (макроскопическая термодинамика равновесия) рассматривается в разд. 1.6.

1.4. Термостатика

До сих пор принималось, что фундаментальное понятие равновесного состояния является интуитивно ясным. Существование равновесного состояния было исходным (хотя и не сформулированным в явном виде) постулатом. Естественно, что в рамках термодинамики содержание этого понятия раскрывается описательно, его свойства являются обобщением макроскопического опыта.

Равновесные состояния характеризуются конечным числом измеримых макроскопических параметров. Эти параметры делятся на два класса: интенсивные (не зависящие от размера системы) и экстенсивные (пропорциональные размерам системы). Основные свойства равновесного состояния следующие: все макроскопические параметры постоянны во времени (стационарность); отсутствуют какие-либо (в том числе и стационарные) потоки вещества, энергии, импульса; любая изолированная термодинамическая система с течением времени приходит в состояние равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может; равновесие транзитивно.

Как отметил Тисса [93], с понятием равновесия в термодинамике связаны специфические трудности, порожденные тем обстоятельством, что не существует чисто эмпирических средств для решения вопроса о том, действительно ли некоторая явно стационарная система достигла равновесия или она находится в некотором метастабильном неравновесном состоянии, неуловимо релаксируя к равновесию. Эта проблема особенно существенна для систем со скрытыми степенями свободы при низких температурах.

Следует иметь в виду, что строгие следствия из классических формулировок второго начала термодинамики выражаются только неравенствами, тогда как вывод основных уравнений термостатики всегда включает в себя допущение о том, что равновесие действительно достигнуто.

Исследование состояния термодинамического равновесия показывает, что все свойства равновесных систем могут быть получены из так называемых термодинамических потенциалов (или характеристических функций), введенных впервые Масье в 1869 г. Существенный вклад в развитие теории термодинамических потенциалов внес Гельмгольц (1882 г.), который показал, что при изотермических процессах (т. е. при $T = \mathrm{const}$) свободная энергия $F = U - TS$ играет роль, аналогичную потенциальной энергии в механике. Например, если $X_1, \ldots, X_n$ — обобщенные макроскопические координаты (объем, магнитный момент и др.), то сопряженные им обобщенные силы $p_1, \ldots, p_n$ (давление, напряженность магнитного поля и др.) определяются выражениями

$$p_i = -\left(\frac{\partial F}{\partial X_i}\right)_{T,\,\{X_{k \neq i}\}}, \quad i = 1, \ldots, n. \tag{1.27}$$

Свободная энергия определяет равновесное состояние системы, находящейся при постоянной температуре, — при необратимых процессах она убывает, стремясь к своему минимальному значению, которое характеризует равновесное состояние.

Чрезвычайно важную роль в развитии термодинамики сыграли появившиеся в конце XIX в. работы Гиббса [6], в которых построен общий метод термодинамических потенциалов, исследованы условия термодинамического равновесия (в том числе и для химически реагирующих смесей), развита теория фаз и поверхностных явлений. В качестве термодинамических потенциалов Гиббс ввел (1875 г.) энтальпию (тепловую функцию) $H(S, p) = U + pV$ и так называемый термодинамический потенциал Гиббса $G(T, p) = F + pV$.

В качестве термодинамических потенциалов могут быть использованы и другие термодинамические функции при условии, что для них при подходящим образом выбранных переменных, называемых характеристическими, элементарное приращение представляет собой полный дифференциал. Термодинамическим потенциалом являются, например, внутренняя энергия U как функция энтропии и обобщенных координат и энтропия S как функция внутренней энергии и обобщенных координат.

Теория термодинамических потенциалов Гиббса фактически завершает создание аппарата равновесной термодинамики.

В начале XX в. термодинамика пополняется еще одним принципиальным положением, которое, хотя и имеет более ограниченное значение, чем первые два начала, независимо от них и фомулируется как третье начало термодинамики.

В. Нернст, изучая проблемы химического сродства, установил, что при квазистатических изотермических процессах изменение ΔF свободной энергии перестает зависеть от температуры с приближением к абсолютному нулю: $\partial(\Delta F)/\partial T \to 0$, $T \to 0$. Так как $S = -(\partial F/\partial T)_V$, это означает, что при $T \to 0$ изотермические процессы протекают без изменения энтропии. В 1906 г. Нернст сформулировал свою знаменитую тепловую теорему, провозглашающую этот факт всеобщим законом.

М. Планк, обобщая следствия из тепловой теоремы, высказал предположение, что энтропия всякого химически однородного конденсированного тела при $T \to 0$ стремится к универсальной постоянной, которая не зависит от термодинамических параметров и которую можно положить равной нулю:

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_V(T)}{T} dT \to 0, \quad T \to 0, \qquad (1.28)$$

где C_V — теплоемкость при постоянном объеме.

Отметим, что предположение о конечном значении энтропии при $T = 0$ противоречит классической кинетической теории, которая на основе теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы предсказывает независимость теплоемкости от температуры, откуда и $S \to -\infty$ при $T \to 0$. В действительности экспериментальные измерения теплоемкости твердых тел при очень низких температурах показывают, что она не сохраняет своего значения, а быстро стремится к нулю при приближении к точке $T = 0$ [1]).

Новый закон термодинамики получил также другую эквивалентную формулировку, принадлежащую Нернсту: с помощью конечной последовательности термодинамических процессов нельзя достичь температуры, равной абсолютному нулю (принцип недостижимости абсолютного нуля).

Интересно отметить, что долгое время существовали сомнения в универсальности третьего закона термодинамики [14]. Для некоторых соединений (например, CO), в особенности для стеклообразных фаз, экспериментально установлена «остаточная» энтропия при $T \to 0$. Причина подобных отклонений, по мнению Саймона [90], кроется в наличии метастабильных неравновесных состояний с очень большим временем релаксации. В настоящее время принято считать, что «исключения» из третьего начала термодинамики возникают только тогда, когда не выполнены условия применимости тер-

[1]) Объяснение этого явления можно дать только в рамках квантовой теории (Эйнштейн, 1906 г.) — в сущности это один из экспериментальных фактов, стимулировавших ее создание.

модинамики вообще, например когда в системе отсутствует равновесие[1]).

Следствиями третьего начала термодинамики являются следующие положения: когда температура стремится к абсолютному нулю, любая система должна переходить в полностью упорядоченное состояние (в соответствии со статистической интерпретацией энтропии); все производные вида $(\partial S/\partial X)_T$ стремятся к нулю при $T \to 0$. Отсюда можно вывести ряд экспериментально проверяемых соотношений.

Проблемы, которые возникают при квантовостатическом обосновании третьего начала термодинамики, обсуждаются, например, в работе [14].

Приложения термостатики базируются на использовании ее основного уравнения, называемого еще уравнением (соотношением) Гиббса:

$$T\,dS = dU + \delta A, \tag{1.29}$$

которое непосредственно следует из первых двух законов (1.10), (1.21). Это уравнение устанавливает ряд соотношений между термодинамическими величинами, характеризующими макроскопические свойства тел в состоянии равновесия. Но их количественное определение в рамках термодинамики невозможно. Для этой цели уравнение (1.29) необходимо дополнить так называемыми уравнениями состояния (или материальными уравнениями):

калорическим уравнением (для внутренней энергии)

$$U = U(T, X_1, \ldots, X_n), \tag{1.30}$$

термическими уравнениями (для обобщенных сил)

$$p_i = p_i(T, X_1, \ldots, X_n), \quad i = 1, \ldots, n. \tag{1.31}$$

Уравнение (1.30) и каждое из уравнений (1.31) не являются независимыми, а связаны дифференциальными соотношениями Максвелла

$$T\frac{\partial p_i}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial X_i} + p_i, \quad i = 1, \ldots, n. \tag{1.32}$$

Эти соотношения следуют из выражения для дифференциала энтропии (1.29)

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}, \qquad \frac{\partial S}{\partial X_i} = \frac{1}{T}\left[\frac{\partial U}{\partial X_i} + p_i\right], \quad i = 1, \ldots, n, \tag{1.33}$$

и из равенства смешанных производных

$$\frac{\partial^2 S}{\partial X_i\,\partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial X_i}, \quad i = 1, \ldots, n. \tag{1.34}$$

---

[1]) С этим утверждением трудно согласиться: имеются точно решаемые модели, для которых остаточная энтропия не равна нулю (см. обсуждение в книге Займана [107*]). — *Прим. перев.*

Поэтому достаточно знать только температурную зависимость в калорическом уравнении состояния (1.30). Уравнения состояния (1.30), (1.31) определяются экспериментальным путем для каждого конкретного типа термодинамических систем.

Когда мы имеем дело с системой с переменным химическим составом (вследствие наличия полупроницаемых стенок или протекания химических реакций) (или просто с переменным числом частиц. — *Перев.*), основное уравнение термостатики принимает вид

$$T\,dS = dU + \delta A - \sum_{k=1}^{p} \mu_k\, dN_k, \qquad (1.35)$$

где N_k, $k = 1, \ldots, p$ — количества соответствующих компонентов (часто используются и концентрации $c_k = N_k / \sum_l N_l$), а μ_k, $k = 1, \ldots, p$, — так называемые химические потенциалы (Гиббс, 1875 г.):

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{S,\,\{X_{l \neq k}\}}, \quad k = 1, \ldots, p. \qquad (1.36)$$

Зависимость внутренней энергии U от величин N_k, $k = 1, \ldots$ $\ldots, p$, вследствие принципа аддитивности имеет вид

$$U = \sum_{k=1}^{p} N_k u_k (S_k/N_k,\ V_k/N_k,\ c_k), \qquad (1.37)$$

где V_k — объем, занимаемый k-й компонентой, а S_k — ее энтропия [2].

Для установления конкретных соотношений в классической равновесной термодинамике используют два общих метода — метод циклических процессов (исторически самый старый, созданный Карно) и метод термодинамических потенциалов (созданный Гиббсом и чаще всего применяемый в настоящее время).

Идея метода термодинамических потенциалов заключается в следующем. С помощью основного уравнения термостатики (1.35) можно ввести однозначную и аддитивную функцию состояния, изменение которой при элементарном квазистатическом процессе является полным дифференциалом. Эта функция, называемая термодинамическим потенциалом, позволяет получить полную систему уравнений состояния, т. е. дает возможность исследовать все равновесные свойства системы. Например, знание внутренней энергии $U(S, X_1, \ldots, X_n)$ как функции энтропии и обобщенных координат (для системы с постоянным составом) позволяет получить полную систему уравнений состояния (см. (1.30), (1.31)) простым дифферен-

цированием:

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_1,\ldots,X_n},\quad p_i=-\left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{S,\{X_{k\neq i}\}},\quad i=1,\ldots,n. \tag{1.38}$$

Обычно независимые переменные выбираются из соображений удобства, исходя из конкретных условий задачи. Переход от одного набора независимых переменных к другому совершается с помощью преобразования Лежандра в основном уравнении (1.35). Так, например, чтобы перейти в рассматриваемом случае к независимым переменным T, X_1, ..., X_n, необходимо в уравнении (1.29) совершить преобразование

$$d(U-TS)=-S\,dT-\sum_{i=1}^{n}p_i\,dX_i, \tag{1.39}$$

которое вводит в качестве термодинамического потенциала системы свободную энергию $F=U-TS$.

Теория термодинамического равновесия была развита Гиббсом по аналогии со статикой в механике Лагранжа. Согласно принципу виртуальных перемещений, в условии равновесия сумма работ всех сил при произвольных виртуальных изменениях обобщенных координат (допустимых при наложенных ограничениях) равна нулю. Обобщение этого принципа на термостатику приводит к условию стационарности любого термодинамического потенциала Z при фиксированных характеристических переменных:

$$\delta Z=0. \tag{1.40}$$

Вопросы устойчивости состояний рассматриваются более подробно в рамках аксиоматического подхода к термодинамике (см. разд. 1.6). Здесь мы отметим только, что допущение возможности флуктуаций в системе (т. е. случайных отклонений внутренних параметров от их равновесных значений) противоречит основным принципам термостатики [2].

Резюмируя, отметим, что существование таких функций, как термодинамические потенциалы, которые содержат полное описание свойств равновесных систем, является исключительно важным результатом термостатики. Но их явное нахождение выходит за ее рамки.

Рассмотрим важную методологическую проблему, связанную с тем обстоятельством, что термостатический формализм имеет отношение только к равновесным состояниям, тогда как нетривиальные результаты термостатики следуют из рассмотрения процессов (хотя и в ограниченном смысле). Как можно описывать процессы теплообмена и диффузии с помощью обратимых уравнений термостатики? Как точно осмыслить

утверждение, что энтропия системы возрастает, когда понятие энтропия определено только для равновесных состояний?

Как показал Тисса [93], указанные трудности преодолеваются с помощью известного в термодинамике понятия составной системы, которое позволяет рассматривать состояние более или менее ограниченного равновесия. Но последовательное введение этого понятия в основы теории требует значительной ревизии классической концептуальной структуры. В частности, необходимо рассматривать как термодинамические операции, так и термодинамические процессы (разд. 1.6), которые всегда необратимы. Квазистатические, т. е. обратимые процессы, лежащие в основе классической теории, в сущности представляют собой довольно сложные предельные конструкции.

Проанализируем, например, квазистатический процесс обратимого теплообмена [93], когда дана составная система, состоящая из двух изолированных подсистем, с постоянным объемом и составом. Примем, что температуры подсистем очень близки: $T' \gtrsim T''$. После удаления адиабатической перегородки между системами протекает реальный термодинамический процесс, сопровождаемый возрастанием энтропии:

$$dS = dS' + dS'' = \frac{\partial S'}{\partial U'} dU' + \frac{\partial S''}{\partial U''} dU'' = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right) dU' > 0. \tag{1.41}$$

Отсюда, имея в виду, что $T' \gtrsim T''$, следует $dU' < 0$. Это означает, что энергия передается от системы с более высокой температурой к системе с более низкой температурой. Переданная энергия равна теплу δQ:

$$\frac{(dU)_{V,N}}{T} = \frac{\delta Q}{T} = dS. \tag{1.42}$$

На основе критерия устойчивости (разд. 1.6) можно показать, что температура является неубывающей функцией энергии:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} \geqslant 0. \tag{1.43}$$

По определению теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \geqslant 0. \tag{1.44}$$

Здесь температура рассматривается как независимая переменная. При этом предполагается, что уравнение $T = (\partial S/\partial U)^{-1}$ может быть разрешено относительно $U = U(T)$.

В дальнейшем нам потребуется еще понятие теплового резервуара. По определению это система, размеры которой

можно рассматривать как бесконечно большие по сравнению с размерами исследуемой системы. При этом экстенсивные параметры теплового резервуара, в частности U_R и S_R, стремятся к бесконечности, но так, что $\partial S_R/\partial U_R = T_R^{-1} = \text{const}$. Точнее тепловой резервуар характеризуется единственным параметром — постоянной температурой, на которую не влияет теплообмен с рассматриваемыми системами.

Рассмотрим сначала процесс, при котором конечная система с температурой $T_н$ приводится в контакт с термостатом с температурой $T_к$. В этом случае полное изменение энтропии

$$\Delta S = \int_{T_н}^{T_к} \frac{C_V}{T}\, dT - \frac{1}{T_к} \int_{T_н}^{T_к} C_V\, dT. \tag{1.45}$$

Здесь C_V — теплоемкость системы, первый член описывает изменение энтропии системы, а второй — резервуара. Изменение энтропии резервуара принимается (в соответствии с (1.42) и условием $T_R = \text{const}$) пропорциональным количеству переданной системе тепловой энергии:

$$\Delta S_R = \Delta U_R/T_R = -\Delta Q/T_R.$$

Пусть теперь исходное и конечное состояния системы остаются теми же, но процесс подразделяется на n этапов, причем последовательно осуществляется контакт с n резервуарами с температурами T_k, $k = 1, \ldots, n$, где

$$T_k = T_н + k(T_к - T_н)/n, \quad k = 1, \ldots, n. \tag{1.46}$$

Контакт с резервуаром с температурой T_k осуществляется только после того, как система достигла равновесия при температуре T_{k-1}. Полное изменение энтропии теперь равно

$$\Delta S^{(n)} = \int_{T_н}^{T_к} \frac{C_V}{T}\, dT - \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{T_k} \int_{T_{k-1}}^{T_k} C_V\, dT. \tag{1.47}$$

Следовательно, в пределе $n \to \infty$ процесс обратим:

$$\lim_{n\to\infty} \Delta S^{(n)} = 0. \tag{1.48}$$

Здесь не рассматривается одна более специальная, но важная и интересная область термостатики — теория фазовых переходов[1]). Фазовые переходы, которые являются обобщением понятия смены агрегатного состояния, характеризуются тем, что при плавном изменении термодинамических

---

[1]) В качестве введения можно рекомендовать книгу [108*]; строгое математическое рассмотрение этого круга вопросов можно найти в книге [109*]. — *Прим. перев.*

параметров равновесной системы изменение некоторых ее макроскопических свойств происходит скачком (переход из одной фазы в другую). В соответствии с классификацией Эренфеста (1933 г.) род фазового перехода определяется порядком наинизших производных термодинамического потенциала, которые изменяются скачком: если в точке перехода разрывны первые производные, говорят о фазовом переходе первого рода, если первые производные меняются непрерывно, а разрывны вторые производные (чаще всего они обращаются в бесконечность), говорят о фазовом переходе второго рода и т. д.[1]). При фазовом переходе число координат состояния и их физический смысл могут меняться.

Феноменологическая теория фазовых переходов второго рода развита Л. Ландау (1937 г.) [17]. Основная ее идея состоит в том, что низкотемпературная «упорядоченная» фаза характеризуется специальным параметром порядка λ, который исчезает в точке фазового перехода и тождественно равен нулю в высокотемпературной «неупорядоченной» фазе. Разлагая термодинамический потенциал $Z(\lambda)$ в окрестности точки фазового перехода в ряд по степеням λ и используя условие равновесия $\delta Z(\lambda)=0$, можно получить уравнение для определения параметра порядка λ.

Вопрос об экспериментальном обнаружении аномального поведения термодинамических характеристик в непосредственной окрестности точки фазового перехода — так называемые критические явления — не может быть адекватно рассмотрен в рамках феноменологической термодинамики. Глубокая природа фазовых переходов и критических явлений раскрывается в рамках микроскопической теории[2]).

1.5. Математические проблемы аксиоматики

Известен ряд современных попыток аксиоматического построения термодинамики, ставящих перед собой в качестве цели максимально корректную формулировку и обобщение как основных принципов, так и всех дополнительных предположений, которые необходимы для вывода термодинамических соотношений.

Прямое развитие идей Каратеодори, ведущее к их «полной геометризации», содержится в построении Ландсберга [65]. Кроме уточненных формулировок определений и аксиом, здесь предлагается новый способ включения в аксиоматику третьего начала термодинамики. Оно сформулировано через

[1]) Обсуждение степени корректности этой классификации можно найти в книге [108*]. — *Прим. перев.*

[2]) См., например, книги [110*, 111*]. — *Прим. перев.*

топологические свойства множества всех адиабатически связанных состояний системы. Другую систему аксиом, обобщающую теорию Каратеодори на случай неравновесных процессов, предложил Дьярмати [57].

Фальк и Юнг [50] отметили, что классические методы построения термодинамики (в том числе и подход Каратеодори) не отвечают строгим требованиям, которые можно предъявить к аксиоматической теории. Они предлагают новый путь исследования формально-логических основ термодинамики, при котором множество состояний первоначально не наделяется никакими континуальными свойствами, а процессы рассматриваются как упорядоченные пары состояний. Структура этих множеств вводится с помощью указания того, является ли процесс возможным или нет при определенном взаимодействии («энергетическая» или «адиабатическая» изоляция). Похожий максимально формализованный подход был развит Гайлсом [54]. Автор ставил перед собой цель полностью отделить математическую структуру от физической интерпретации. В этом аспекте термодинамика строится как чисто математическая теория, которая исходит из трех первичных понятий: состояние (обозначается через a, b, ...), операция (аддитивная и коммутативная) композиции двух состояний ($a+b$) и парное отношение ($\rightarrow$), которое интерпретируется как существование естественного процесса перехода из состояния a в состояние $b(a \rightarrow b)$. Недавно (1979 г.) энтропийное представление термодинамики, данное Гайлсом, было развито Бауэрсом [34] на случай других представлений, которые позволяют прямо описывать открытые системы (с помощью обобщенных функций Масье).

Для полноты отметим, что объединение принципов специальной теории относительности и термодинамики, осуществленное впервые Р. Толменом, привело к построению релятивистской равновесной термодинамики [98]. Роль симметрии пространства-времени в аксиоматическом подходе к релятивистской термодинамике рассмотрел Гайлс [54].

Существует ряд альтернативных подходов к дедуктивному построению любой теории. Если исходить только из общепринятых формальных критериев оценки системы аксиом, таких, как полнота, непротиворечивость, необходимость и достаточность и т. д., то аксиоматизация термодинамики не создавала бы серьезных проблем — все необходимое можно постулировать. Однако построение физической теории в виде дедуктивной системы кроме формальной строгости преследует и другие цели. В своем анализе аксиоматики в физике Тисса [94] подчеркнул два существенных момента. Во-первых, эффективное наведение порядка в хаосе эмпирических фактов порождает проблему выбора подходящих основных понятий.

которые обладали бы высокой степенью абстракции. В этой связи отметим, что термодинамика оперирует первоначальными понятиями, которые в свою очередь непосредственно выводятся из понятий другой «более фундаментальной» физической теории. Их точный смысл определяется только в рамках всей построенной дедуктивной системы в целом. Во-вторых, необходимо, чтобы была установлена ясная связь между основными допущениями и экспериментально проверяемыми предсказаниями. В этом отношении аксиоматическая формулировка не только раскрывает точное содержание теории, но и облегчает приспособление базиса теории к расширяющейся области познания.

Накопленный опыт в разработке основ термодинамики показывает, что на данном этапе более целесообразно построение дополняющих друг друга дедуктивных теорий, каждая из которых решает отдельный аспект проблемы. Часть основных усилий направлена на корректный вывод энтропии из второго начала термодинамики, другая часть — на вывод строгих следствий из постулатов о существовании энтропии и ее свойств. Первое направление следует традиции построения термодинамики, восходящей к Клаузиусу — Кельвину — Каратеодори (разд. 1.3). Нетривиальные математические проблемы, которые возникают на этом пути, являются основным предметом обсуждения ниже. Второе направление развивается в духе термодинамики Гиббса. Примером аксиоматической теории этого типа является термодинамика равновесия Тиссы [93], которая рассматривается в разд. 1.6.

Главная задача первого направления в аксиоматике термодинамики — установление 1) существования эмпирической энтропии; 2) существование интегрирующего множителя для δQ. Для ее разрешения развиваются подходы, которые с точки зрения применения общих математических теорий могут быть кратко охарактеризованы как алгебраический и топологический.

При рассмотрении идеи упорядочения состояний термодинамической системы с помощью отношения адиабатической достижимости (алгебраический подход) исходят из первоначальных понятий о состоянии и адиабатическом процессе. Последнее формально означает существование бинарного отношения R на множестве $\mathcal{S}$ состояний системы: если адиабатический переход из состояния a в состояние b возможен, пишут $a\mathrm{R}b$ [68]. Физическая интерпретация подсказывает, что естественно предположить выполнение следующих свойств отношения R:

1) рефлексивности: $(\forall a)\,(a \in \mathcal{S} \Rightarrow a\mathrm{R}a)$.

2) транзитивности: $(\forall a, b, c)\,(a, b,\ c \in \mathcal{S}$ и $a\mathrm{R}b$ и $b\mathrm{R}c \Rightarrow$ $\Rightarrow a\mathrm{R}c)$. Таким способом на множестве $\mathcal{S}$ вводится частичное

предупорядочение состояний. Если в $\mathscr{S}$ не существует адиабатически изолированных состояний (т. е. адиабатические переходы возможны между любыми двумя состояниями a и b по крайней мере в одном направлении), то справедливо свойство

3) связности (или сравнимости): $(\forall a, b)(a,\ b \in \mathscr{S} \Rightarrow$ либо $a\mathrm{R}b$, либо $b\mathrm{R}a$ или оба вместе), которое превращает множество $\mathscr{S}$ из частично предупорядоченного в линейно-предупорядоченное. Для превращения предупорядочения в упорядочение необходимо, чтобы множество $\mathscr{S}$ было разбито на классы эквивалентности, причем к каждому классу следует отнести все взаимно адиабатически связанные состояния. С этой целью определяют парное отношение $\sim$: $a \sim b \Leftrightarrow (a\mathrm{R}b$ и $b\mathrm{R}a)$, которое, очевидно, обладает свойствами рефлексивности, транзитивности и симметричности ($a \sim b \Rightarrow b \sim a$), т. е. является отношением эквивалентности. Каждому состоянию $a \in \mathscr{S}$ соответствует класс эквивалентиости

$$\mathscr{C}_a = \{a' \in \mathscr{S} : a' \sim a\}. \tag{1.49}$$

Эти классы обладают следующими свойствами [68]:

I. $b \in \mathscr{C}_a \Rightarrow \mathscr{C}_b = \mathscr{C}_a$,

II. $b \overline{\in} \mathscr{C}_a \Rightarrow \mathscr{C}_b \cap \mathscr{C}_a = \varnothing$,

III. $\mathscr{S} = \mathscr{C}_a \cup \mathscr{C}_b \cup \ldots$,

IV. Если $a\mathrm{R}b$, то $(a' \in \mathscr{C}_a,\ b' \in \mathscr{C}_b \Rightarrow a'\mathrm{R}b')$.

Отношение R между состояниями порождает отношение ρ между классами:

$$a\mathrm{R}b \Leftrightarrow \mathscr{C}_b \rho \mathscr{C}_b, \tag{1.50}$$

которое кроме свойств 1—3 обладает (в отличие от R) и свойством

4) антисимметричности: $(\mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}_b$ и $\mathscr{C}_b \rho \mathscr{C}_a) \Rightarrow \mathscr{C}_a = \mathscr{C}_b$.

Отношение ρ превращает множество $\mathscr{T}$ классов эквивалентности в линейно-упорядоченное множество, или цепь. Та же структура имеется и у множества действительных чисел, в котором задано отношение $\leqslant$. Это обстоятельство наводит на мысль о том [36, 66], что при известных предположениях каждому классу $\mathscr{C}_a \in \mathscr{T}$ можно поставить в соответствие действительное число $\eta(\mathscr{C}_a)$, так что

$$(\mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}_b \text{ и не } \mathscr{C}_b \rho \mathscr{C}_a) \Rightarrow \eta(\mathscr{C}_a) < \eta(\mathscr{C}_b). \tag{1.51}$$

Такая функция η: $\mathscr{T} \to \mathrm{R}$, очевидно, представляет собой эмпирическую энтропию, определенную в разд. 1.3.

Замечательно, что таким путем можно ввести понятие (эмпирической) энтропии даже без упоминания о работе, теплоте (если только не использовать ее для определения

адиабатического процесса), температуре и фазовом пространстве. Второе начало термодинамики при этом также не используется.

Необходимые дополнительные предположения для существования функции η в (1.51) содержатся в условиях известной математической теоремы, согласно которой цепь $\mathcal{T}$ изоморфна подцепи действительных чисел тогда и только тогда, когда $\mathcal{T}$ содержит счетное подмножество $\mathcal{T}'$, плотное в смысле упорядочения в $\mathcal{T}$. Последнее означает, что если $\mathscr{C}_a$ и $\mathscr{C}_b$ — два произвольных класса, которые не содержатся в $\mathcal{T}'$ и ($\mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}_b$), то в $\mathcal{T}'$ существует такой элемент $\mathscr{C}_s \neq \mathscr{C}_a, \mathscr{C}_b$, что $\mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}_s \rho \mathscr{C}_b$.

В силу этой теоремы существование эмпирической энтропии следует без дополнительных допущений только в том случае, когда множество классов эквивалентности счетно [66]. Но в этом случае нельзя доказать существование термодинамической энтропии (т. е. существование интегрирующего множителя для δQ), так как это требует, чтобы область значений η была континуумом. Кроме того, подцепь реальных чисел, в которой лежат значения η, может иметь лакуны (щели), т. е. для некоторого $\mathscr{C}_a$ и для всех $\mathscr{C}_b \neq \mathscr{C}_a$, таких, что $\mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}_b$, могут существовать $\eta(\mathscr{C}_b) \geqslant \eta_0 + \varepsilon > > \eta_0 \geqslant \eta(\mathscr{C}_a)$, где $\varepsilon > 0$. Непрерывность эмпирической энтропии требует новых гипотез.

Короче говоря, если исходить только из упорядочения, которое вносит отношение адиабатической достижимости, то трудность состоит в переходе от классов эквивалентности к непрерывной эмпирической энтропии и от нее к существованию интегрирующего множителя для δQ.

Один из подходов к проблеме непрерывности следует пути, выбранному еще Каратеодори. Он состоит в привлечении к проблеме непрерывности содержания первого начала термодинамики и постулирования необходимых свойств внутренней энергии. Как уже отмечалось в разд. 1.3, если в евклидовом пространстве состояний в качестве недеформационной координаты выбрать внутреннюю энергию (с необходимыми свойствами непрерывности) и использовать аксиому об адиабатической недостижимости Каратеодори, то можно вывести существование непрерывной эмпирической энтропии [37].

Логически более последователен подход, при котором для вывода энтропии не используется первое начало термодинамики.

Для того чтобы сформулировать аксиому об адиабатической недостижимости, пространство состояний $\mathscr{S}$ необходимо наделить топологической структурой. Можно принять следующий постулат [44].

(С1) Пространство состояний $\mathscr{S}$ есть сепарабельное топологическое пространство.

Сепарабельность $\mathscr{S}$ обеспечивается существованием счетного подмножества, плотного в $\mathscr{T}$.

Купер [44] приводит следующий пример, который показывает, что аксиома Каратеодори недостаточна для существования эмпирической энтропии даже в простейшем случае евклидова фазового пространства. Пусть $\mathscr{S}$ — евклидова плоскость R^2, т. е. пусть состояние системы представляет собой упорядоченные пары действительных чисел (x, y) и пусть в $\mathscr{S} = \{(x, y) \in \mathrm{R}^2\}$ введена естественная топология, индуцированная евклидовой метрикой. Допустим, что соответствующее отношение R вводит в R^2 лексикографическое упорядочение, т. е. пусть $(x_1, y_1)\mathrm{R}(x_2, y_2)$ означает, что либо $y_1 < y_2$, либо $y_1 = y_2$, $x_1 \leqslant x_2$. Тогда отношение R тривиальным образом удовлетворяет аксиоме Каратеодори: в любой окрестности произвольного состояния (x, y) существует состояние (x, y'), $y' < y$, которое недостижимо из (x, y). Допустим теперь, что для отношения R существует эмпирическая энтропия $\eta(x, y)$. Для каждого y можно определить $m(y) = \inf_{x \in \mathrm{R}} \eta(x, y)$. $M(y) = \sup_{x \in \mathrm{R}} \eta(x, y)$. Очевидно, что $m(y) < M(y)$, и если $y_1 < y_2$, то $M(y_1) < m(y_2)$ (в соответствии с определением эмпирической энтропии для отношения R). Так как открытые интервалы $(m(y), M(y))$ на вещественной оси непусты и не пересекаются друг с другом, то их может быть не более чем счетное число. С другой стороны, y принимает континуум значений в R. Полученное противоречие показывает, что для определенного таким образом отношения R не существует эмпирической энтропии.

Таким образом, необходимо свойство непрерывности, которое связывало бы топологическую структуру в $\mathscr{S}$ с предупорядочением R, которое уже определено в $\mathscr{S}$. Такое свойство задается следующей аксиомой [44]:

(С2) Если ($a\mathrm{R}b$ и не $b\mathrm{R}a$), то существуют окрестности $\Delta_a \ni a$ и $\Delta_b \ni b$, такие, что если $c \in \Delta_a$, то ($c\mathrm{R}b$ и не $b\mathrm{R}c$), и если $c \in \Delta_b$, то ($a\mathrm{R}c$ и не $c\mathrm{R}a$).

Сделанные выше допущения позволяют доказать следующую теорему:

Теорема 1 [44]. Если выполнены аксиомы 1—3, (С1) и (С2), то для отношения R существует непрерывная эмпирическая энтропия.

Основные моменты доказательства сводятся к следующему. Построим сначала цепь $\mathscr{T}$ классов эквивалентности. Введем в $\mathscr{T}$ топологию интервалов. В этой топологии база

открытых множеств задается подмножествами одного из следующих видов:

$$(\mathscr{C}_a, \mathscr{C}_b) = \{\mathscr{C}_s \in \mathscr{T} : (\mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}_s \text{ и не } \mathscr{C}_s \rho \mathscr{C}_a) \text{ и } (\mathscr{C}_s \rho \mathscr{C}_b \text{ и не } \mathscr{C}_b \rho \mathscr{C}_s)\},$$
$$(\leftarrow, \mathscr{C}_a) = \{\mathscr{C}_s \in \mathscr{T} : (\mathscr{C}_s \rho \mathscr{C}_a \text{ и не } \mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}_s)\},$$
$$(\mathscr{C}_a, \rightarrow) = \{\mathscr{C}_s \in \mathscr{T} : (\mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}_s \text{ и не } \mathscr{C}_s \rho \mathscr{C}_a)\}.$$

Таким образом, $\mathscr{T}$ превращается в хаусдорфово пространство с этой топологией[1]). Определим функцию ψ: $\mathscr{S} \to \mathscr{T}$, которая сохраняет упорядочение. С помощью аксиомы (С2) устанавливается непрерывность ψ в топологии, задаваемой интервалами. Так как $\mathscr{S}$ сепарабельно, то существует последовательность $\{s_n\} \in \mathscr{S}$, плотная в $\mathscr{S}$. Отображения этих точек $\mathscr{C}_n = \psi(s_n)$, $n = 1, 2, \ldots$, образуют линейно-упорядоченное счетное множество, и, очевидно, существует сохраняющее упорядочение отображение множества $\{\mathscr{S}_n\}$ в подмножество рациональных чисел. Последнее отображение обозначим через u и для каждого $\mathscr{C}_a \in \mathscr{T}$ определим

$$u(\mathscr{C}_a) = \sup\{u(\mathscr{C}_n) : \mathscr{C}_n \rho \mathscr{C}_a\}. \qquad (1.52)$$

Если ($\mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}_b$ и не $\mathscr{C}_b \rho \mathscr{C}_a$), то и $u(\mathscr{C}_a) \leqslant u(\mathscr{C}_b)$; когда $\mathscr{C}_a$ и $\mathscr{C}_b$ — члены последовательности $\{\mathscr{C}_n\}$, неравенство строгое. В общем может случиться, что для некоторых $\mathscr{C}_a$ и $\mathscr{C}_b$

$$(\mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}_b \text{ и не } \mathscr{C}_b \rho \mathscr{C}_a) \Rightarrow u(\mathscr{C}_a) = u(\mathscr{C}_b). \qquad (1.53)$$

Из строгого упорядочения образов $u(\mathscr{C}_n)$ следует, что в интервале $(\mathscr{C}_a, \mathscr{C}_b) = \{\mathscr{C}_s \in \mathscr{T} : (\mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}_s$ и не $\mathscr{C}_s \rho \mathscr{C}_a)$ и $\mathscr{C}_s \rho \mathscr{C}_b\}$ может содержаться не более одного элемента из $\{\mathscr{C}_n\}$; пусть это элемент $\mathscr{C}_{n'}$. Используя плотность последовательности $\{\mathscr{C}_n\}$, получаем, что интервал $(\mathscr{C}_a, \mathscr{C}_{n'})$ должен быть пустым, а это означает, что множества

$$\{s \in \mathscr{S} : \mathscr{C}_a \rho \mathscr{C} \text{ и не } \mathscr{C}_s \rho \mathscr{C}_a\},$$
$$\{s \in \mathscr{S} : \mathscr{C}_s \rho \mathscr{C}_{n'} \text{ и не } \mathscr{C}_{n'} \rho \mathscr{C}_s\}$$

являются непересекающимися открытыми множествами, которые вместе покрывают $\mathscr{S}$. Это возможно только в том случае, если $\mathscr{S}$ несвязано (в топологическом смысле) и $\mathscr{C}_a$ — наименьшая верхняя граница классов эквивалентности, соответствующих одной компоненте $\mathscr{S}$. Так как каждая компонента — открытое множество, а каждое открытое множество содержит элемент из $\{\mathscr{C}_n\}$, то $\mathscr{S}$ может иметь не более чем счетное число компонент. Следовательно, множество классов $\mathscr{T}' \subset \mathscr{T}$, для которых выполнено (1.53), не более чем счетно. Если каждо-

---

[1]) Иными словами, топологическое пространство $\mathscr{T}$ отделимо. — *Прим. перев.*

му такому $\mathscr{C}'_n \in \mathscr{T}'$ поставить в соответствие положительное число r_n так, чтобы $\sum_n r_n < \infty$, то функция

$$v(\mathscr{C}_a) = u(\mathscr{C}_a) + \sum_n \{r_n : \mathscr{C}'_n \rho \mathscr{C}_a \text{ и не } \mathscr{C}_a \rho \mathscr{C}'_n\}, \quad (1.54)$$

определенная для любого $\mathscr{C}_a \in \mathscr{T}$, является строго монотонно возрастающей. Остается только показать, что отображение $\mathscr{T} \to \mathrm{R}$ можно выбрать непрерывным и сохраняющим упорядочение [44].

Проблемы, которые возникают при развитии этого подхода, связаны с тем обстоятельством, что непрерывная эмпирическая энтропия η не является с необходимостью дифференцируемой, причем неочевидно, как ее сделать такой. В традиционной трактовке второго начала термодинамики накладываются условия интегрируемости пфаффовой формы для δQ, которые приводят к множеству интегральных поверхностей для уравнения $\delta Q = 0$. Здесь проблема состоит в выборе дополнительных условий, которые, с одной стороны, были бы достаточно сильными, чтобы обеспечить существование желаемых подмногообразий состояний с постоянной энтропией, а с другой — были бы достаточно слабыми, чтобы не сделать излишним предыдущее рассмотрение.

Эмпирическая энтропия — первичное понятие по отношению к термодинамической энтропии; последняя должна обладать и свойствами аддитивности. Аддитивность энтропии можно установить только при наличии ряда дополнительных предположений о взаимодействии между термодинамическими системами. Представление об этих предположениях дает система аксиом Купера [44].

Предварительно нам необходимы некоторые дополнительные определения об изоморфизме и композиции термодинамических систем. Системы Σ_1 и Σ_2 называют изоморфными, если существует взаимно однозначное отображение фазового пространства $\mathscr{P}_1$ (системы Σ_1) на фазовое пространство $\mathscr{P}_2$ (системы Σ_2), которое является гомоморфизмом, сохраняющим все термодинамические соотношения. Вначале требуется только сохранение отношения R.

Система Σ называется композицией систем $\Sigma_1, \ldots, \Sigma_n$ и обозначается через $\Sigma = \{\Sigma_1, \ldots, \Sigma_n\}$, если существует гомоморфизм фазового пространства $\mathscr{P}_1 \otimes \ldots \otimes \mathscr{P}_n$ на фазовое пространство системы Σ, такой, что если $\{a_1, \ldots, a_n\}$ — состояние, соответствующее $(a_1, \ldots, a_n)$, то

а) $\{a_1, \ldots, a_{r-1}, a'_r, a_{r+1}, \ldots, a_n\} \mathrm{R} \{a_1, \ldots, a_{r-1}, a''_r, a_{r+1}, \ldots, a_n\} \Leftrightarrow a'_r \mathrm{R} a''_r$;

б) если Σ_p изоморфна Σ_q, состояние, получаемое из $(a_1, \ldots, a_p, \ldots, a_q, \ldots, a_n)$ перестановкой a_p и a_q, обратимо достижимо из него;

в) если A и B являются дополнительными подмножествами множества $\{1, 2, \ldots, n\}$, Σ_A — композиция $\{\Sigma_{k_1}, \ldots, \Sigma_{k_p}\}$, $k_1, \ldots, k_p \in A$ и Σ_B — композиция $\{\Sigma_{k_{p+1}}, \ldots \Sigma_{k_n}\}$, $k_{p+1}, \ldots$ $\ldots, k_n \in B$, то $\Sigma = \{\Sigma_A, \Sigma_B\}$.

Аддитивность энтропии можно вывести, если принять следующую аксиому [44]:

(C3) Существует класс элементарных систем, у которых фазовые пространства являются односвязными множествами. Этот класс содержит по меньшей мере четыре системы, изоморфные системе Σ. Композиция любых четырех элементарных систем существует.

Интересно отметить, что условие композиции не менее четырех элементарных систем существенно для доказательства. Естественное на первый взгляд условие, заключающееся в том, что композиция любых двух термодинамических систем должна быть также термодинамической системой, приводит к теоретическим трудностям. С одной стороны, это приводит к бесконечной декомпозиции любой термодинамической системы, а с другой — к бесконечной композиции всех термодинамических систем. Эти трудности удается обойти с помощью аксиомы (C3).

Теорема 2 [44]. Из предположений 1—3 и (C1)—(C3) следует, что существует функция η, определенная на пространстве состояний всех элементарных систем, которая является энтропией для любой системы и которая такова, что функция $\eta(a_1) + \eta(a_2)$ на $\{a_1, a_2\}$ является энтропией для $\{\Sigma_1, \Sigma_2\}$.

Функция η однозначно определяется для любой системы через свои значения для двух произвольно выбранных состояний этой системы. Если эта функция так определена для одной системы, то она однозначно определяется для любой другой системы через свое значение для одного произвольного состояния этой системы. Любые два возможных выбора η являются линейно-связанными.

Идея доказательства теоремы состоит в том, чтобы для двух произвольных состояний a_0 и b_0 абсолютную энтропию положить равной $\eta(a_0) = 0$ и $\eta(b_0) = 1$. Если некоторое состояние (a_1, a_2) системы $\Sigma = \{\Sigma_1, \Sigma_2\}$ адиабатически обратимо связано с другим состоянием (a_1', a_2'), то $\eta(a_1) + \eta(a_2) = \eta(a_1') + \eta(a_2')$. Это уравнение может быть использовано для определения одного неизвестного значения энтропии. Например, если $(a_1, a_1) \mathrm{R} (a_0, b_0)$ и $(a_0, b_0) \mathrm{R} (a_1, a_1)$, то $\eta(a_1) = {}^1/_2$. Продолжая этот процесс, можно установить аддитивность энтропии. Метод является общим и применяется для вывода аддитивности произвольной величины тогда, когда она удовлетворяет закону сохранения [50].

Дальнейшее развитие этой теории зависит от специальных предположений о виде взаимодействия и энергетическом обмене между системами, на которых мы останавливаться не будем.

Рассмотрим теперь, как в принципе решается проблема существования интегрирующего множителя δQ. В работе Купера [44] сначала доказывается существование абсолютной температуры, для чего используется следующая формулировка второго начала термодинамики.

Аксиома недостижимости. Если Σ_1 и Σ_2 — две произвольные системы, которые находятся в тепловом равновесии в состояниях a_1^0 и a_2^0, то для составной системы $\{\Sigma_1, \Sigma_2\}$ с той же конфигурацией подсистем из состояния $\{a_1^0, a_2^0\}$ недостижимо никакое другое состояние $\{a_1, a_2\}$.

Эта аксиома имеет более слабую формулировку, чем принцип Клаузиуса, так как утверждение состоит лишь в том, что между двумя системами с одинаковой температурой не может быть теплового потока без изменения конфигурации.

Теперь можно доказать, что энтропия η является всегда вогнутой функцией внутренней энергии U и, следовательно, дифференцируема по U всюду, за исключением, может быть, счетного множества точек, в которых существуют производные слева и справа. Эти производные зависят только от эмпирической температуры τ и являются строго монотонными функциями τ. Обратное значение производной справа — строго возрастающая функция τ, которая называется абсолютной температурой (с точностью до постоянного множителя). Она не зависит от природы системы, для которой определена.

Доказательство того, что обратная абсолютная температура является интегрирующим множителем для $\delta Q = dU + \delta A$, требует дополнительного постулирования существования и гладкости дифференциальной формы для работы δA.

Последний результат можно получить также, используя существование и непрерывность эмпирической энтропии и корректную локальную формулировку теоремы Каратеодори [31, 35].

Локальная теорема Каратеодори [31]. Пусть $\mathcal{S}$ является C^∞-дифференцируемым многообразием, конечномерным и без границы, и пусть δQ — не равная нигде нулю бесконечно дифференцируемая (т. е. C^∞) линейная дифференциальная форма на $\mathcal{S}$. Тогда следующие три утверждения эквиваленты:

I. Для любого $a \in \mathcal{S}$ существует окрестность Δ_a точки a в $\mathcal{S}$, такая, что любая окрестность Δ_a' точки a в Δ_a содержит точку b, которую нельзя связать с a кусочно-C^∞ путем

$\gamma(t) \subset \Delta_a$, таким, чтобы он удовлетворял $\delta Q\{\dot\gamma(t)\} = 0$, когда $\dot\gamma(t)$ определено.

II. $\delta Q \wedge d(\delta Q) = 0$.

III. Для любого $a \in \mathscr{S}$ существует окрестность Δ_a точки a в $\mathscr{S}$, такая, что сужение $\delta Q|_{\Delta_a}$ формы δQ на Δ_a имеет вид $\delta Q|_{\Delta_a} = T\,dS$, где T и S являются C^∞-функциями, определенными на Δ_a.

Существует контрпример, когда утверждение I выполняется, а на $\mathscr{S}$ не существует C^∞-функций T и S, такие, что $\delta Q = T dS$.

Преимущество этого подхода состоит в том, что в этом случае нет необходимости в отдельном доказательстве принципа возрастания энтропии, так как термодинамическая энтропия — строго возрастающая функция эмпирической энтропии.

Наконец, перечислим основные свойства энтропии, постулируемые во втором аксиоматическом направлении, называемом гиббсовой термодинамикой [52] (см. также разд. 1.6).

Пусть равновесные состояния системы описываются экстенсивными переменными $(U, X) \equiv (U, X_1, \ldots, X_n)$, где U — внутренняя энергия, а $\{X_i\}$ — деформационные координаты (разд. 1.2 и 1.3). Все термодинамические свойства системы выводятся из свойств энтропии, которая в этих переменных является термодинамическим потенциалом (разд. 1.4):

$$S = S(U, X).$$

Основные свойства энтропии [52, 102]:

(1) однородность

$$S(\lambda U, \lambda X) = \lambda S(U, X), \quad \forall \lambda \in \mathbf{R};$$

(2) монотонность по U

$$S(U'', X) \geqslant S(U', X) \Leftrightarrow U'' \geqslant U';$$

(3) супераддитивность

$$S(U' + U'', X' + X'') \geqslant S(U', X') + S(U'', X'').$$

Свойство (1) выражает аддитивность энтропии, (2) — положительность абсолютной температуры, а (3) — возрастание энтропии (изолированной системы).

Постулирование однородности и супераддитивности энтропии немедленно приводит к важным следствиям. Из (3) и (1) при $\lambda = {}^1/_2$ получаем

$$S\left(\frac{U' + U''}{2}, \frac{X' + X''}{2}\right) \geqslant \frac{1}{2} S(U', X') + \frac{1}{2} S(U'', X''),$$

т. е. $S(U, X)$ — вогнутая функция [$-S(U, X)$ — выпуклая функция] переменной U. Следовательно, $S(U, X)$ — непрерывная и почти всюду (за исключением, может быть, счетного множества точек) дифференцируемая функция U. Если S дважды дифференцируема, получаем свойство устойчивости $d^2S \leqslant 0$.

1.6. Макроскопическая термодинамика равновесия Тиссы

Термодинамика, основанная на постулатах, которую Тисса [93] построил в духе термодинамики Гиббса, названа им макроскопической термодинамикой равновесия (МТР). Наиболее характерным для этой дедуктивной системы является то, что понятия внутренней энергии и энтропии принимаются в качестве первичных. Приведем основные положения МРТ, следуя в своем изложении работе [93].

1.6.1. Определения и постулаты

А. О независимых переменных в термостатике[1]. ($О_{А1}$) Простой термодинамической системой называют конечную область в пространстве, определенную с помощью множества переменных $X_1, \ldots, X_{r+1}$, где X_i — физические величины, перечисленные в постулате ($П_{А3}$).

($О_{А2}$) Составной системой называют объединение пространственно разделенных простых систем, называемых подсистемами; его можно получить либо объединением отдельных систем, либо разделением одной системы. Переменные подсистем обозначаются верхним индексом: $X_i^{(a)}$, $a = 1, 2, \ldots$. Множество величин $\{X_i^{(a)}\}$ определяет состояние составной системы. Геометрически оно представляется точкой в M-мерном векторном пространстве переменных $X_i^{(a)}$, $i = 1, \ldots$ $\ldots, r+1$, $a = 1, 2, \ldots$.

($О_{А3}$) Переносимой величиной X_i^{ab} называют то количество переменной X_i, которое передается от подсистемы (a) подсистеме (b) в течение фиксированного произвольным образом интервала времени. Такой перенос называется термодинамическим процессом.

($П_{А1}$) Постулат сохранения. Величины, представляемые переменными X_i, сохраняются; они удовлетворяют уравнениям непрерывности

$$\Delta X_i^{(a)} + \sum_b X_i^{ab} = 0, \quad i = 1, \ldots, r+1, \tag{1.55}$$

[1]) Используются обозначения: О — определение, П — постулат, С — следствие.

где $\Delta X_i^{(a)}$ — результирующее возрастание X_i в системе (a), а суммирование проводится по всем подсистемам, участвующим в обмене X_i. Как $\Delta X_i^{(a)}$, так и X_i соответствуют одному и тому же интервалу времени.

(Π_{A2}) Постулат аддитивности. В любой составной системе

$$X_i = \sum_a X_i^{(a)}, \quad i = 1, \ldots, r+1. \tag{1.56}$$

(O_{A4}) Аддитивным инвариантом называют величину, удовлетворяющую постулатам (Π_{A1}) и (Π_{A2}).

(O_{A5}) Стенкой (перегородкой) называют физическую систему, которая в идеальном случае представляет собой поверхность, определяющую общую границу двух систем (a) и (b) и исключающую перенос какой-либо из величин X_i, так что $X_i^{ab} = 0$ независимо от состояния или свойств систем (a) и (b). Для других величин X_j никаких ограничений нет. Стенка называется ограничивающей для X_i и неограничивающей для X_j. Стенки, которые охватывают всю систему полностью, называются оболочками. Совокупность стенок в системе называется ограничением: она соответствует пассивным силам, действующим на распределении аддитивных инвариантов.

(O_{A6}) Термодинамической операцией называют любое накладывание или снятие ограничений путем объединения или разделения систем, либо путем изменения типа стенок или оболочек.

(O_{A7}) Связанными системами называют такие системы, для которых хотя бы одна переносимая величина X_i^{ab} может быть отличной от нуля при существующих в системах ограничениях. В этом случае говорят, что системы связаны обменом X_i.

(C_{A1}) Из (Π_{A1}) и (Π_{A2}) следует, что если система (a) находится в оболочке, ограничивающей X_i, то значение $X_i^{(a)}$ постоянно во времени. Отсюда следует, что законы сохранения и ограничивающие оболочки накладывают на переменные $X_i^{(a)}$ линейные условия:

$$\sum_{\{a\}_k} X_i^{(a)} = \xi_i^{(k)} = \text{const}. \tag{1.57}$$

Здесь сумма берется по всем подсистемам, которые окружены ограничивающей X_i оболочкой. Величины $\xi_i^{(k)}$ являются инвариантами составной системы.

Пусть у составной системы m линейно-независимых инвариантов $\xi_1, \ldots, \xi_m$. Уравнение (1.57) может быть использовано для выражения m величин из множества всех $X_i^{(a)}$

через ξ_i и остальные $M - m = f$ переменные $X_i^{(a)}$, которые мы обозначим через $Y_1, \ldots, Y_f$.

($О_{А8}$) Фиксированными переменными называют переменные $\xi_1, \ldots, \xi_m$, появляющиеся в уравнениях (1.57) как инварианты составной системы.

($О_{А9}$) Свободные переменные обозначаются через $Y_1, \ldots$ $\ldots, Y_f$. В указанной области изменения $\{Y_i\}$ они определяют виртуальные состояния составной системы.

($О_{А10}$) Приращения $\{\Delta Y_i\}$, которые переводят систему из одного виртуального состояния в другое, образуют виртуальный процесс (перемещение). Геометрически отношение $\Delta Y_1 : \Delta Y_2 : \ldots$ представляет собой линию в векторном пространстве состояний составной системы.

($С_{А2}$) Линейная комбинация двух виртуальных перемещений также является виртуальным перемещением. Виртуальные перемещения образуют линейное многообразие, которое задается условиями вида

$$\sum_a \Delta X_i^{(a)} = 0. \qquad (1.58)$$

В частном случае двух подсистем, которые связаны обменом X_1,

$$X_1^{(a)} + X_1^{(b)} = \xi_1, \qquad (1.59)$$

виртуальным перемещением является

$$\Delta Y_1 = \Delta X_1^{(a)} = -\Delta X_1^{(b)} = X_1^{ba}. \qquad (1.60)$$

Для физической интерпретации теории необходима явная интерпретация переменных, которая дается следующим постулатом.

($П_{А3}$) Переменные $X_1, \ldots, X_{r+1}$ интерпретируются как объем, внутренняя энергия и молярные количества независимых компонентов $N_1, \ldots, N_c$ [1]. Следовательно, $r = c + 1$.

Представленная до сих пор теория не учитывает изменения формы системы. Из соображений удобства вначале не рассматриваются и изменения объема, так что совершение

[1] Свойство аддитивности энергии хорошо выполняется в том случае, если можно пренебречь дальнодействующими полями (гравитационным, электрическим и магнитным), а также поверхностными эффектами. В противоположном случае термодинамическая теория нуждается в специальном дополнительном исследовании. Молярные числа компонент аддитивны, но не сохраняются в случае химических реакций. Последняя проблема может быть легко разрешена, если химические реакции допускают классификацию на быстрые и медленные по отношению к временной шкале рассматриваемого эксперимента. Тогда можно считать, что быстрые реакции достигли химического равновесия, а развитием медленных реакций можно пренебречь. Это обстоятельство накладывает существенные ограничения на область применимости термодинамической теории.

макроскопической работы системой или над ней временно исключается.

($П_{А4}$) Существуют следующие виды жестких (сохраняющих объем и форму) стенок и оболочек: непроницаемые, которые ограничивают поток вещества; полупроницаемые, которые ограничивают потоки некоторых химических веществ, но не ограничивают поток энергии; проницаемые, которые не ограничивают потоки как вещества, так и энергии; адиабатические, ограничивающие потоки вещества и энергии; диатермические, ограничивающие поток вещества и не ограничивающие поток энергии.

($О_{А11}$) Системы называют: **изолированными** — если они находятся в полностью ограничивающей оболочке; **замкнутыми** — если они находятся в непроницаемой оболочке; **открытыми** — если обмен вещества не исключен непроницаемой оболочкой.

($О_{А12}$) **Теплотой** называют связанную с энергией величину, которая передается через жесткую диатермическую стенку (без совершения работы):

$$Q^{ba} = U^{ba} \tag{1.61}$$

Б. Определения и постулаты для равновесия и энтропии. ($П_{Б1}$) Принцип максимума энтропии (для составных систем). Изолированные составные системы стремятся к асимптотическому статическому состоянию, называемому термодинамическим равновесием, в котором свободные переменные принимают постоянные значения, определяемые как решения задачи на экстремум. Функция, достигающая экстремума, строится таким образом, что каждой простой системе приписывается функция энтропии (или фундаментальное уравнение)

$$S^{(a)} = S^{(a)}\left(X_1^{(a)}, \ldots, X_{r+1}^{(a)}\right), \tag{1.62}$$

которая является непрерывной однородной функцией первого порядка с непрерывными первыми и кусочно-непрерывными вторыми производными. Фундаментальное уравнение для составной системы имеет вид

$$S(\xi_1, \ldots, \xi_m) = \max\left\{\sum_a S^{(a)}\left(X_1^{(a)}, \ldots, X_{r+1}^{(a)}\right)\right\}. \tag{1.63}$$

Состояния сравнения в этой задаче на максимум — виртуальные состояния, определяемые свободными переменными $Y_1, \ldots, Y_f$.

Допустим теперь, что задача на максимум имеет единственное решение. В действительности могут существовать несколько решений, которые связаны между собой определенной операцией симметрии.

(Сб1) Пусть $\bar{Y}_1, \ldots, \bar{Y}_f$ — множество значений свободных переменных, при которых достигается максимум в (1.63). Согласно (1.63), они являются функциями ξ_k. Используя (1.57), получаем значения величин $X_i^{(k)} = \bar{X}_i^{(k)}$, соответствующих фиксированным значениям $\{\bar{Y}_i\}$ и $\{\xi_k\}$. Тогда

$$S(\xi_1, \ldots, \xi_m) = \sum_a S^{(a)}(\bar{X}_1^{(a)}, \ldots, \bar{X}_{r+1}^{(a)}). \tag{1.64}$$

Члены этой суммы — это значения энтропии, приписываемые каждой подсистеме только в случае равновесия. Следовательно, в состоянии равновесия энтропия составной системы аддитивна.

(Сб2) Пусть $S_н$ — энтропия составной системы в равновесии. Рассмотрим термодинамическую операцию, при которой снимаются некоторые из внутренних ограничений, наложенных на систему. Это приводит к расширению многообразия виртуальных состояний. С увеличением множества состояний сравнения максимум в (1.63) либо остается таким же, либо возрастает. Следовательно, для энтропии $S_к$ конечного состояния (с ослабленными ограничениями) имеем

$$S_к > S_н \quad \text{или} \quad S_к = S_н. \tag{1.65}$$

При $S_к > S_н$ ослабление ограничений вызывает процесс перераспределения аддитивных инвариантов, т. е. приводит к новому равновесию. Этот процесс сопровождается возрастанием энтропии:

$$DS = S_к - S_н. \tag{1.66}$$

Здесь символ D обозначает реальное изменение в отличие от виртуальных изменений, обозначаемых через Δ. Наложение ограничений на равновесную систему сохраняет распределение величин X_i и, следовательно, оставляет энтропию S без изменения. При $S_к = S_н$ ослабление ограничений вообще не приводит ни к какому процессу.

(Об1) Необратимой операцией называется снятие ограничений, которое приводит к возрастанию энтропии: $DS = S_к - S_н > 0$. Величина ее изменения называется мерой необратимости.

(Об2) Обратимой операцией называется наложение ограничений в состоянии равновесия или их снятие, которые не приводят к возрастанию энтропии.

(Об3) Путем называется последовательность операций и процессов, в результате которой система переходит из начального в конечное состояние.

Операция осуществляется только после достижения равновесия на предыдущем шаге. Полная мера необратимости

в случае n шагов равна

$$\sum_{k=1}^{n} DS^{(k)}. \qquad (1.67)$$

В общем случае начальное и конечное состояния не определяют однозначно путь. В частности, увеличение числа шагов может привести к уменьшению меры необратимости (1.67). Путь называется обратимым (разд. 1.4), если

$$\lim_{n\to\infty} \sum_{k=1}^{n} DS^{(k)} = 0. \qquad (1.68)$$

($О_{Б4}$) Пространством Гиббса, ассоциированным с простой системой, называют $(r+2)$-мерное пространство переменных S, X_1, ..., X_{r+1}. Пространством Гиббса составной системы является тогда прямое произведение пространств Гиббса ее подсистем.

($О_{Б5}$) Экстенсивные переменные пропорциональны размеру системы. Первоначально это аддитивные инварианты и энтропия.

В. Определения и постулаты о температуре. ($О_{В1}$) Температура определяется выражением

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^{-1}. \qquad (1.69)$$

($П_{В1}$) Область значений температуры $0 < T < \infty$. Нуль и бесконечность допустимы в качестве пределов.

($П_{В2}$) Для любой термодинамической системы в равновесии[1])

$$\lim_{T\to 0} S = 0. \qquad (1.70)$$

($П_{В3}$) Внутренняя энергия ограничена снизу; эта граница достигается при $T = 0$.

Г. Определения и постулаты о фазовом равновесии. ($П_{Г1}$) Фазовый постулат: структурными элементами для построения простой системы в равновесии являются пространственно однородные формы материи, называемые фазами. Система с данным составом может существовать в виде разных фаз, каждая из которых определяется функцией энтропии соответствующей фазы либо примитивным фундаментальным уравнением

$$\tilde{S}^{(\alpha)} = \tilde{S}^{(\alpha)}\left(X_1^{(\alpha)}, \ldots, X_{r+1}^{(\alpha)}; \lambda_1^{(\alpha)}, \lambda_2^{(\alpha)}, \ldots\right), \qquad (1.71)$$

[1]) С точностью до систем с бесконечно вырожденным основным состоянием, для которых остаточная энтропия отлична от нуля. — *Прим. перев.*

которое выражает энтропию фазы (α) в виде непрерывной, однородной функции первого порядка от аддитивных инвариантов, обладающей непрерывными высшими производными по этим переменным. Функции (1.71) определяют $(r+1)$-мерные гиперповерхности, называемые примитивными или фазовыми поверхностями в пространстве Гиббса. Каждая функция определена в некоторой характерной области аддитивных инвариантов (точнее плотностей, определенных в (Ог2)). В некоторых случаях эти функции также зависят от квазитермодинамических параметров $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$. Они вводятся для однородных состояний вещества с одинаковой плотностью, которые отличаются своими внутренними свойствами симметрии. Множество всех примитивных поверхностей содержит всю термодинамическую информацию о системе заданного состава.

(Ог1) Масштабным фактором называется аддитивный инвариант, например X_{r+1}, выделенный для определения размера системы. Обычно в качестве масштабного фактора выбирают объем $X_{r+1} \equiv V$.

(Ог2) Плотностями называют величины

$$x_i^{(\alpha)} = X_i^{(\alpha)}/X_{r+1}^{(\alpha)}, \quad i = 1, \ldots, r,$$
$$s^{(\alpha)} = \tilde{S}^{(\alpha)}/X_{r+1}^{(\alpha)}, \tag{1.72}$$

где $X_{r+1}^{(\alpha)} = V^{(\alpha)}$. Характерные свойства данной фазы, не зависящие от размера, представляются r-мерной примитивной поверхностью

$$s^{(\alpha)} = s^{(\alpha)}\left(x_1^{(\alpha)}, \ldots, x_r^{(\alpha)};\ \lambda_1^{(\alpha)},\ \lambda_2^{(\alpha)}, \ldots\right). \tag{1.73}$$

Пространство переменных (1.72) также называется ($(r+1)$-мерным) пространством Гиббса.

(Ог3) Модификациями[1]) одной фазы называются равновесные состояния, которые соответствуют различным областям поверхности (1.71), в частности некоторые области могут сжиматься в отдельные точки. Две модификации отличаются, если они имеют разные плотности или различаются параметрами λ. Например, жидкость и пар являются двумя модификациями текучей фазы. Правый и левый кварц имеют одинаковую плотность, но различаются параметрами λ (т. е. симметрией).

(Ог4) Виртуальное гетерогенное пространственно-неоднородное состояние получается путем декомпозиции простой изолированной системы на отдельные объемные элементы с

[1]) Часто термины «фаза» и «модификация фазы» используют как синонимы.

соблюдением (Π_{A1}) и (Π_{A2}):

$$\sum_{\beta} X_i^{(\beta)} = X_i, \quad i = 1, \ldots, r+1. \qquad (1.74)$$

Каждый член суммы соответствует в обычном пространстве одному объемному элементу $X_{r+1}^{(\beta)} = V^{(\beta)}$, а в пространстве Гиббса — точке на одной из фазовых поверхностей, т. е. одной из модификаций соответствующей фазы. Модификации в отдельных объемных элементах различаются в смысле ($О_{Г3}$)[1].

($П_{Г2}$) Принцип максимума энтропии (для гетерогенной системы): изолированная простая система стремится к гетерогенному пространственно-неоднородному равновесному состоянию, которое определяется среди виртуальных гетерогенных состояний ($О_{Г4}$) задачей на экстремум

$$S(X_1, \ldots, X_{r+1}) = \max \left\{ \sum_{\beta} \tilde{S}^{(\beta)} \left(X_1^{(\beta)}, \ldots, X_{r+1}^{(\beta)}; \lambda_1^{(\beta)}, \lambda_2^{(\beta)}, \ldots \right) \right\}. \qquad (1.75)$$

Здесь состояния сравнения — виртуальные гетерогенные состояния ($О_{Г4}$).

($С_{Г1}$) Пусть максимум в (1.75) достигается в гетерогенном состоянии

$$\overline{X}_1^{(k)}, \ldots, \overline{X}_{r+1}^{(k)}; \bar{\lambda}_1^{(k)}, \bar{\lambda}_2^{(k)}, \ldots, \quad k = 1, \ldots, p, \qquad (1.76)$$

где p — число различных модификаций, которые действительно реализуются в гетерогенных состояниях. Если $p = 1$, состояние вырождается в гомогенное равновесие; только $p \geqslant 2$ соответствует гетерогенному состоянию в строгом смысле слова.

Трансляционные инварианты λ не сохраняются и по ним проводится безусловное варьирование в (1.75). Выражение (1.75) для полной энтропии системы можно записать в виде

$$S(X_1, \ldots, X_{r+1}) = \sum_{k=1}^{p} \tilde{S}^{(k)} \left(\overline{X}_1^{(k)}, \ldots, \overline{X}_{r+1}^{(k)}; \bar{\lambda}_1^{(k)}, \bar{\lambda}_2^{(k)}, \ldots \right). \qquad (1.77)$$

Выражения (1.75) и (1.77) определяют связь между фундаментальным уравнением (1.62) и примитивными фундаментальными уравнениями (1.71).

($О_{Г5}$) Активные силы — это феноменологическое название суммы тех микроскопических факторов, которые вызывают

[1]) На возможность существования пространственно-неоднородных предельных гиббсовских распределений впервые указал Р. Л. Добрушин [212*]. Ему принадлежит доказательство этого факта для решеточных систем. — *Прим. перев.*

и поддерживают асимптотически постоянные значения свободных параметров в составных и гетерогенных системах.

($С_{Г2}$) Очевидно, что термостатический формализм не делает различия между двумя системами, для которых переменные X_i сохраняют постоянные значения под действием активных или пассивных сил.

Д. Критерии устойчивости. Пусть $S(X_1^0, \ldots, X_{r+1}^0)$ — точка в пространстве Гиббса ($О_{Б4}$), соответствующая равновесию простой системы, и пусть $\delta X_i = X_i - X_i'$ — виртуальное перемещение ($О_{А10}$), приводящее к равновесию при соответствующих ограничениях. Из-за введения ограничений система становится составной. Соответствующее виртуальное изменение энтропии есть

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S + \ldots \quad (1.78)$$

В самом широком смысле слова равновесие характеризуется условием

$$\delta S = 0, \quad (1.79)$$

которое справедливо для любого инфинитезимального виртуального перемещения.

Состояния равновесия могут быть классифицированы по отношению к условиям

$$\Delta S \leqslant 0, \quad (1.80)$$

$$\delta^2 S < 0, \quad (1.81)$$

$$\delta^2 S = 0, \quad (1.82)$$

$$\delta^2 S > 0. \quad (1.83)$$

Введем следующие определения:

($О_{Д1}$) Равновесие соответствует случаю, когда уравнение (1.79) выполняется для любого (виртуального) перемещения.

($О_{Д2}$) Устойчивое равновесие соответствует случаю, когда выполняются условия (1.79) и (1.80) для всех перемещений. Устойчивое равновесие называется нормальным, если для всех перемещений выполняется (1.81), и критическим, если для некоторых перемещений выполняется (1.82). Эти перемещения называются критическими.

($О_{Д3}$) Метастабильное равновесие соответствует случаю, когда условия (1.79) и (1.81) выполняются для всех перемещений, а (1.80) не выполняется для некоторых перемещений.

($О_{Д4}$) Существенная неустойчивость соответствует случаю, когда (1.80) выполняется только для некоторых перемещений.

Изложенное выше составляет постулативный базис термостатики Тиссы. Представленный формализм, который основан на фундаментальном уравнении (1.62), можно назвать

энтропийным представлением (или энтропийной картиной) теории. Формально эквивалентным, но отличающимся своей физической интерпретацией, является *энергетическое представление.*

1.6.2. Энергетическое представление

Фундаментальное уравнение

$$S = S(U, X_2, \ldots, X_{r+1}) \tag{1.84}$$

может быть разрешено относительно энергии

$$U = U(S, X_2, \ldots, X_{r+1}) \tag{1.85}$$

в окрестности точки (U_0, S_0) при условии, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_0 \neq 0. \tag{1.86}$$

Наоборот, из (1.85) следует (1.84), если

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_0 \neq 0. \tag{1.87}$$

Согласно ($О_{В1}$), производная в левой части (1.86) есть величина, обратная абсолютной температуре, т. е. $\sim T^{-1}$. Следовательно, нарушения однозначности энергетического представления можно ожидать в пределе $T \to \infty$, что не является серьезным ограничением. С другой стороны, если исходить из энергетической картины (1.85), невыполнение условия (1.87), когда $T \to 0$, приводит к неоднозначности энтропии. Эта трудность устраняется третьим законом термостатики ($П_{В2}$).

Изложенная процедура применима и к примитивным фундаментальным уравнениям.

Проведем сравнение термодинамических процессов в энтропийном и в энергетическом представлениях. Рассматривая обмен аддитивными инвариантами между двумя подсистемами одной составной системы, в энергетическом представлении для виртуальных процессов имеем

$$\Delta S' + \Delta S'' = 0, \quad \Delta X_i' + \Delta X_i'' = 0, \quad i = 2, \ldots, r+1. \tag{1.88}$$

Из сравнения этих соотношений с (1.60) видно, что сохранение энергии заменено сохранением энтропии. Это означает, что процесс является обратимым. Несохранение энергии не является препятствием для виртуального процесса, но интуитивно ясно, что желательно ввести вспомогательную систему, которая обеспечила бы разность энергий $\Delta U' + \Delta U''$. Чтобы не вносить необратимого изменения энтропии, эта система выбирается в виде идеализированного устройства, называе-

мого резервуаром работы. В реальном процессе резервуар работы необходим для сохранения энергетического баланса.

При рассмотрении процессов в энтропийном представлении составные системы играют существенную роль, а в энергетическом представлении можно рассматривать и простую систему, связанную с резервуаром работы.

В энергетическом представлении постулат о равновесии принимает форму принципа минимальной энергии (при постоянной энтропии). Среди виртуальных процессов теперь включается и вариация объема, сопровождаемая поглощением виртуальной работы

$$\Delta A = \Delta U' + \Delta U'' \tag{1.89}$$

из резервуара работы. Условия устойчивости формулируются по отношению к ΔA аналогично основному представлению.

Фундаментальное уравнение (1.85) имеет следующую дифференциальную форму:

$$dU = \sum_{i=1}^{r+1} p_i\, dX_i, \quad X_1 \equiv S, \tag{1.90}$$

где

$$p_i = \frac{\partial U}{\partial X_i}, \quad i = 1, \ldots, r+1, \tag{1.91}$$

— интенсивные переменные, сопряженные соответствующим экстенсивным переменным X_i.

Согласно (1.91), интенсивные переменные являются функциями экстенсивных переменных и не зависят от размеров системы (т. е. они — однородные функции нулевого порядка):

$$p_i = p_i(x_1, \ldots, x_r), \quad i = 1, \ldots, r+1. \tag{1.92}$$

Эти уравнения называются обобщенными уравнениями состояния.

Если в составной системе одна из переменных X_k может свободно передаваться (отсутствуют соответствующие ограничивающие стенки), условие равновесия

$$\delta A = \sum_a \delta U^{(a)} = 0 \tag{1.93}$$

с учетом виртуального процесса

$$\sum_a \delta X_k^{(a)} = 0, \quad \delta X_i^{(a)} = 0, \quad i \neq k \tag{1.94}$$

приводится к следующему виду:

$$p_k^{(a)} = \text{const}. \tag{1.95}$$

Следовательно, свободные экстенсивные переменные в состоянии равновесия принимают те значения, которые обеспе-

чивают равенство сопряженных интенсивных переменных во всех связанных частях составной системы.

В энергетическом представлении равенство температуры во всей составной системе является условием равновесия по отношению к совершению работы в том случае, когда энтропия передается обратимо между подсистемами с определенными температурами. Таким процессом является, например, цикл Карно.

По аналогии с резервуарами работы и теплоты можно рассматривать и другие обобщенные резервуары, характеризующиеся только интенсивными параметрами p_1, p_2, ..., на значения которых не влияет обмен сопряженных величин с рассматриваемыми системами. Следует подчеркнуть, однако, что аналогия между температурой и другими интенсивными параметрами (например, давлением) не является полной. Вообще идея формализации нетепловых взаимодействий в виде обмена аддитивными инвариантами сама по себе ограничена (см. обсуждение ниже). Это видно, например, из несимметричности условий, накладываемых реально существующими стенками (Π_{A4}).

Рассмотрим однородную фазу и разложим ее примитивное фундаментальное уравнение (в энергетическом представлении) в ряд в окрестности точки $X_1^0, \ldots, X_{r+1}^0$ в пространстве Гиббса. Проварьируем только первые r переменных, сохраняя масштабный фактор X_{r+1} постоянным. Выразив результат через плотности, получим

$$u(x_1, \ldots, x_r) = u_0 + \sum_{i=1}^{r} p_i^0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{r} u_{ik} \xi_i \xi_k + \ldots, \tag{1.96}$$

где

$$\xi_i = \delta x_i = x_i - x_i^0, \tag{1.97}$$

$$p_i^0 = \left(\frac{\partial u}{\partial x_i}\right)_0, \tag{1.98}$$

$$u_{ik} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k}\right)_0 = \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_k}\right)_0 = \left(\frac{\partial p_k}{\partial x_i}\right)_0. \tag{1.99}$$

Квадратичная форма в (1.96) называется термостатической фундаментальной формой, или жесткостью, а соответствующая матрица (u_{ik}) — матрицей жесткости. Ее физический смысл виден из уравнения

$$\pi_i = \sum_{k=1}^{r} u_{ik} \xi_k, \tag{1.100}$$

где

$$\pi_i = \delta p_i = p_i - p_i^0. \tag{1.101}$$

Если детерминант матрицы жесткости

$$\det(u_{ik}) = D_r \tag{1.102}$$

отличен от нуля или бесконечности, то этот случай называется регулярным (регулярное состояние). В регулярном случае преобразование Лежандра фундаментального уравнения

$$\Phi(p_1, \ldots, p_r) = \sum_{i=1}^{r} x_i p_i - u(x_1, \ldots, x_r) \tag{1.103}$$

можно аналогичным образом разложить в ряд

$$\Phi(p_1, \ldots, p_r) = \Phi_0 + \sum_{i=1}^{r} x_i^0 \pi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,\,k=1}^{r} \Phi_{ik} \pi_i \pi_k + \ldots, \tag{1.104}$$

где

$$\Phi_{ik} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p_i \partial p_k}\right)_0 = \left(\frac{\partial x_i}{\partial p_k}\right)_0 = \left(\frac{\partial x_k}{\partial p_i}\right)_0 \tag{1.105}$$

и

$$\xi_i = \sum_{k=1}^{r} \Phi_{ik} \pi_k. \tag{1.106}$$

Квадратичная форма в (1.104) называется восприимчивостью. Матрица восприимчивости Φ_{ik} обратна матрице жесткости. Ее элементы могут быть определены непосредственно из эксперимента.

Обозначим через ν_k собственные значения фундаментальной квадратичной формы

$$\frac{1}{2} \sum_{i,\,k=1}^{r} u_{ik} \xi_i \xi_k = \sum_{k=1}^{r} \nu_k \eta_k^2. \tag{1.107}$$

С помощью (1.107) точки примитивной поверхности могут быть классифицированы следующим образом:

а) эллиптические точки: $\nu_k > 0$, $k = 1, \ldots, r$;

б) параболические точки: $\nu_k \geqslant 0$, $k = 1, \ldots, r$, но хотя бы одно $\nu_k = 0$;

в) гиперболические точки: хотя бы одно $\nu_k < 0$.

Эллиптическим точкам соответствуют локально устойчивые состояния (нормальное равновесие), гиперболическим — существенно неустойчивые состояния. Вопрос об устойчивости состояний, соответствующих параболическим точкам, зависит от поведения при больших смещениях; соответствующие состояния называются состояниями критического равновесия.

Результаты анализа условий равновесия в регулярном случае ($D_r \neq 0, \infty$) были обобщены Тиссой и сформулированы им как *принцип термостатического детерминизма*: если

система в регулярном состоянии находится в равновесии со своим окружением, интенсивные параметры окружения определяют однозначно плотности системы и наоборот.

В заключение обсудим кратко представленную аксиоматическую формулировку термостатики с точки зрения ее преимуществ, а также ограничений ее области применимости [93].

1.6.3. Обсуждение

В аксиоматике Тиссы равновесие постулируется в сильной форме ($П_{Б_1}$) и ($П_{Б_2}$), Это позволяет в рамках теории сформулировать практический критерий (на основе третьего начала термодинамики) определения уровня, на котором достигается равновесие.

Принцип максимума энтропии (ср. с статистическим подходом в разд. 2.3) по существу утверждает, что континуум виртуальных состояний сужается активными силами до (почти) однозначно определенного макроскопического состояния. В действительности наличие флуктуаций в системе показывает, что это представление является слишком упрощенным — виртуальные состояния оказываются гораздо более реальными (даже в равновесии), чем это обычно принимается в термостатике. Статическую теорию равновесия Тиссы и Куэя [95] мы рассмотрим в разд. 2.3.

Согласно постулатам разд. 1.6.1, п. А, основные независимые переменные теории — это аддитивные инварианты ($О_{А4}$), а термодинамические процессы определяются как обмен этими скалярными величинами между связанными системами ($О_{А3}$), ($О_{А7}$). Остановимся на условиях, при которых перечисленные в ($П_{А3}$) переменные являются действительно аддитивными инвариантами.

Единственной геометрической переменной в ($П_{А3}$) является объем системы. Это означает, что в исходной теории с самого начала пренебрегают поверхностными эффектами, а также эффектами, зависящими от формы системы. Объем здесь, очевидно, аддитивная величина, которая играет роль масштабного фактора для определения размера системы. Механическая связь двух жидких систем часто можно формализовать как «обмен объемом», но это не исчерпывает всех возможных видов связи. Еще Т. Афанасьева-Эренфест отметила случай, когда две жидкие системы связаны поршнями с разными сечениями B' и B''. Тогда для виртуального процесса получаем

$$\delta V'/B' + \delta V''/B'' = 0,$$

что приводит к условию равновесия

$$B'p' = B''p''.$$

Это уравнение показывает, что равенство давлений p' и p'' в двух подсистемах имеет место только при $B' = B''$. Приведенный пример иллюстрирует различную роль двух интенсивных параметров — температуры и давления.

Интенсивные параметры, термодинамически сопряженные молярным количествам, — это химические потенциалы. В отличие от температуры они обладают некоторыми важными дополнительными свойствами. Например, если в однокомпонентной системе в качестве масштабного фактора выбрать молекулярное массовое число N, то

$$\mu = u - Ts + pv,$$
$$d\mu = -s dT + v\,dp. \qquad (1.108)$$

Это означает, что химический потенциал μ является не только интенсивным параметром, но и может играть роль термодинамического потенциала. Его называют молярным потенциалом Гиббса.

К замечанию относительно аддитивности энергии, которое сделано в разд. 1.6.1, п. А, можно добавить следующее: для достаточно малых систем (малые капли, домены и пр.) поверхностные эффекты могут стать значительными и нарушить масштабную инвариантность, обусловленную постулатом об аддитивности. Принципиальный характер имеет нарушение масштабной инвариантности для размеров порядка атомных.

Тисса отмечает, что в соответствии с обычной практикой фундаментальное уравнение (1.90) в энергетическом представлении дополняют членами вида $p_i dX_i$, где X_i, например, компоненты электрической и магнитной поляризации или тензор упругих деформаций. Величины p_i тогда представляют собой соответствующие компоненты напряженности электрического и магнитного полей или тензора упругих напряжений. Введение этих новых переменных диктуется необходимостью учесть полный баланс энергии, поскольку их изменение описывает совершение работы системой или над ней. Дополнительные переменные удовлетворяют соотношениям Максвелла

$$\frac{\partial p_i}{\partial X_k} = \frac{\partial p_k}{\partial X_i}, \qquad (1.109)$$

но процессы, включающие в себя работу электрических, магнитных и упругих сил, не могут быть строго формализованы в виде обмена аддитивными инвариантами. Причина состоит в том, что указанные величины X_i удовлетворяют граничным условиям, которые не согласуются с простыми ограничениями вида (1.57). В результате уравнения равновесия (1.95) не вывыполняются. Поэтому напряженности p_i следует рассматривать как псевдоинтенсивные параметры, а сопряженные

величины X_i — как псевдотермодинамические переменные. Для правильного их учета представленная выше теория должна быть изменена. Аналогия с термодинамическими переменными приводит к количественно точным результатам только при тщательно подобранных экспериментальных условиях [96]. Например, магнитное поле однородно во всей системе только при специальной геометрии образца.

Область применимости термостатического формализма значительно расширяется при включении в теорию квазитермодинамических переменных (Пr$_1$), которые позволяют описывать фазовые переходы второго рода (см. [96]).

2. Основы обобщенной локально-равновесной термодинамики

Современное развитие макроскопической теории, описывающей свойства реальных тел и сред, определяется главным образом необходимостью выйти за рамки равновесной термодинамики, т. е. термостатики Огромное практическое значение усилий, направленных начиная с 30-х годов XX в. на построение неравновесной термодинамики, очевидно: все реальные процессы протекают с конечной скоростью и необратимы. Проблемы, которые возникают в технике, транспорте и строительстве, задачи современной энергетики, промышленности и контроля над окружающей средой, так же как и ряд других актуальных проблем, не могут быть эффективно решены без общей теории процессов в сплошных средах. Важным звеном в этой теории является полевая неравновесная термодинамика, или, как часто ее называют, термомеханика. Она связывает механические, тепловые и электромагнитные свойства тел с учетом структурных и химических превращений, которые могут происходить в этих телах.

При попытках обобщить основные понятия и принципы термостатики сразу же возникает ряд принципиальных трудностей. Основные немеханические величины, такие, как температура и энтропия, определены только для равновесных состояний. В неравновесной теории необходимо расширить и уточнить содержание самого понятия макроскопического состояния, корректно определить его намного более богатые пространственно-временные характеристики, отражающие динамический аспект проблемы, т. е. изменение (движение) состояния.

Здесь мы обсудим кратко сущность некоторых основных идей и подходов, приводящих к обобщению классической термостатики. Последовательное изложение одного из основных подходов в современной неравновесной термодинамике сплошных сред дано во второй части книги.

2.1. Принцип квазилокального равновесия

Еще Афанасьева-Эренфест [1] наметила подход к аналитическому описанию нестатических процессов, который основывается на принципе квазилокального термодинамического

равновесия (подобная идея высказывалась и Каратеодори [41]). В соответствии с этим принципом, который принимается и в современных формулировках неравновесной термодинамики (см., например, [7, 12, 99]), всю систему можно разбить на достаточно малые, но все еще макроскопические области, причем такие, что каждую из них можно рассматривать как равновесную (точнее квазиравновесную) термодинамическую систему. В пределе физически бесконечно малых областей получаем, что термодинамические параметры являются непрерывными функциями координат и времени[1]).

Рассмотрим подробнее вопрос об описании неравновесного состояния. В соответствии с принципом квазилокального равновесия физически бесконечно малые области одной в целом неравновесной системы описываются таким же способом, как и равновесные системы в термостатике. Это означает, что состояние неравновесной системы характеризуется локальными термодинамическими потенциалами, которые зависят от пространственных координат и времени только через характеристические термодинамические параметры, а для локальных термодинамических величин остаются в силе уравнения термостатики. Например, если в качестве характеристических переменных выбраны локальная плотность внутренней энергии $u(\mathbf{r}, t)$, удельный объем $v(\mathbf{r}, t)$ ($v = \rho^{-1}$, где ρ — локальная плотность массы среды) и локальные концентрации $c_i(\mathbf{r}, t)$, $i = 1, \ldots, n$, различных химических компонент, то состояние физически элементарного объема в окрестности точки $\mathbf{r}$ в момент времени t описывается локальной энтропией

$$s = s\left[u(\mathbf{r}, t),\ v(\mathbf{r}, t),\ c_1(\mathbf{r}, t),\ \ldots,\ c_n(\mathbf{r}, t)\right], \tag{2.1}$$

для которой справедливо уравнение Гиббса (для изотропной текучей среды)

$$T\,ds = du + p\,dv - \sum_{i=1}^{n} \mu_i\,dc_i. \tag{2.2}$$

На основе этого уравнения сопряженным величинам

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{ds}{du}\right)_{v,\{c_l\}}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{u,\{c_l\}}, \quad \frac{\mu_k}{T} = -\left(\frac{\partial s}{\partial c_k}\right)_{u,\, v,\{c_{i \neq k}\}} \tag{2.3}$$

приписывается смысл локальной температуры $T(\mathbf{r}, t)$, локального давления $p(\mathbf{r}, t)$ и локальных химических потенциалов $\mu_k(\mathbf{r}, t)$, $k = 1, \ldots, n$. Из этих определений ясно, что локальные уравнения состояния не могут зависеть от градиентов и скоростей изменения термодинамических параметров [99].

[1]) Точнее они являются кусочно-непрерывными функциями пространственно-временных координат. — *Прим. перев.*

Следовательно, в случаях, рассматриваемых иногда в реологии, когда уравнения состояния зависят от градиентов и скоростей (разд. 6), этот подход неприменим [7, гл. 2].

Разумеется, неравновесное состояние можно было бы формально описать и функционалом вида

$$S = S\left[\{y_i\};\ \{\nabla y_i\},\ \{\nabla^2 y_i\},\ \ldots;\ \left\{\frac{\partial y_i}{\partial t}\right\},\ \ldots;\ \mathbf{r},\ t\right]. \quad (2.4)$$

Однако в этом случае вопрос о термодинамической интерпретации функционала S и параметров $\{y_i\}$ вдали от равновесия остается открытым [19, гл. 3].

В рамках феноменологического подхода область применимости постулата о локальном термодинамическом равновесии определяется экспериментально. Обычно этот постулат справедлив, если градиенты достаточно малы и характерное время изменения термодинамических параметров намного больше времени релаксации в локальном масштабе. При этом предполагается, что диссипативные процессы в системе играют существенную роль и исключают появление больших локальных отклонений от равновесия [7, гл. 2]. Например, в случае сильно разреженных газов понятие локального термодинамического равновесия может терять смысл.

Микроскопический подход к описанию неравновесных систем исходит из основополагающей идеи Боголюбова [4] об иерархии времен и связанного с ней принципа сокращения числа параметров, которые необходимы для описания состояния системы[1]). С этой точки зрения возможность введения локально-равновесного распределения обусловливается наличием существенно различных временны́х масштабов для процессов: время релаксации τ_m, в течение которого устанавливается равновесие в макроскопически малых, но содержащих большое число частиц областях, намного меньше времени τ_M, за которое достигает равновесного состояния вся система. Описание, которое определяется уравнениями (2.1)—(2.3), соответствует так называемой гидродинамической шкале, в которой микроскопическая картина усредняется по интервалу времени τ_x:

$$\tau_m \ll \tau_x \ll \tau_M. \quad (2.5)$$

Первое сильное неравенство в (2.5) обеспечивает исключение микроинформации (усреднение по мелкомасштабным флуктуациям [15]), а второе сохраняет возможность описывать макроэволюцию дифференциальными уравнениями по времени. Аналогично гидродинамический пространственный

[1]) Хотя доказательство справедливости этого принципа в общем случае отсутствует, его удается проверить для некоторых частных ситуаций.— *Прим. перев.*

масштаб определяется следующими требованиями: с одной стороны, необходимо, чтобы физический элементарный объем содержал большое число частиц, а с другой стороны, чтобы имела место неоднородность макроскопических параметров $X(\mathbf{r})$. Оценку пространственной шкалы l_x можно получить из неравенств

$$v^{1/3} \ll l_x \ll |X^{-1} \operatorname{grad} X|^{-1}. \qquad (2.6)$$

Величины l_x^3 и τ_x определяют соответственно физически бесконечно малый объем и бесконечно короткий временной интервал в гидродинамическом описании.

Следует подчеркнуть, что истинное неравновесное состояние принципиально отличается от представления о квазистатической (в гидродинамической шкале пространства и времени) совокупности локально-равновесных состояний физически элементарных объемов. Если не учитывать это отличие, то появятся трудности, аналогичные известным с древних времен парадоксам о движении, которые возникают при попытках феноменологического описания какого-либо динамического процесса, исходя только из представления о статическом состоянии. В классической динамике состояние определяется сопоставлением каждой материальной точке кроме радиус-вектора, определяющего ее положение, также вектора скорости, определяющего ее движение. В классической термодинамике (термостатике) рассматривается только множество статических равновесных состояний системы, которые изображаются точками в пространстве равновесных термодинамических координат.

Полученные на основе обобщенных эмпирических закономерностей (постулатов) соотношения между термодинамическими величинами относятся к воображаемым квазистатическим процессам, которые не являются процессами в точном смысле этого слова, а лишь путями в пространстве равновесных состояний (разд. 1.4 и 1.6). Реальные неравновесные процессы, которые протекают при неоднородном распределении интенсивных макроскопических величин, соответствуют конечным скоростям изменения наблюдаемых параметров системы, а также наличию макроскопических потоков энергии, импульса и вещества. Эти процессы не являются квазистатическими в гидродинамической пространственно-временной шкале, но для их описания в «классической» неравновесной термодинамике понятие состояния не расширяется с помощью таких новых независимых характеристик, как скорости и градиенты. Причина заключается в желании придать термодинамический (скорее термостатический) смысл немеханическим макрохарактеристикам системы, используя для этого локальные формулировки термодинамических соотношений

для квазистатических процессов. Целесообразность этого подхода подтверждается следующим эмпирическим фактом: при известных условиях неравновесные состояния и процессы могут быть достаточно точно описаны в пространстве эффективных локально-равновесных термодинамических параметров. Движение независимых локальных величин подчиняется соответствующим законам сохранения, которые играют основную роль в неравновесной термодинамике, а возможный вид необходимых для описания движения определяющих уравнений переноса ограничивается эмпирическим законом возрастания энтропии любой изолированной системы.

При строгой интерпретации принципа локального равновесия переход из одного локально-равновесного состояния в следующее следовало бы рассматривать как дискретную операцию и записывать уравнения в виде уравнений в конечных разностях. В таком случае вопрос об эволюции энтропии s в данном физическом подобъеме $\Delta V \sim l_x^3$, где по определению s сохраняет постоянное значение в течение интервала $(t, t+\Delta t)$, $\Delta t \approx \tau_x$, сводится к ее «скачкообразному» изменению $s \to s + \Delta s$ за время $\tau_m \ll \Delta t$ при переходе к следующему локальному равновесию в течение времени $(t+\Delta t, t+2\Delta t)$. Для того чтобы такая картина имела смысл, необходимо, очевидно, чтобы время релаксации к локальному квазиравновесию τ_m было намного меньше среднего времени Δt между двумя последовательными элементарными актами переноса [8].

После введения гидродинамической пространственно-временной шкалы из описания исчезает быстрый неравновесный процесс смены состояний локального равновесия в ΔV. Но результат этого неравновесного переходного процесса эквивалентен появлению гидродинамической скорости изменения энтропии $(\Delta s/\Delta t)_i$, связанной с ее «производством» σ_s в рассматриваемом элементарном объеме. Так как производство энтропии σ_s порождено процессом релаксации к квазиравновесному состоянию, согласно второму началу термодинамики, $\sigma_s \geqslant 0$ [8]. Отличная от нуля скорость изменения энтропии локально-равновесного состояния $(\Delta s/\Delta t)_i$ обусловлена неравновесными условиями контакта между соседними элементарными объемами, вследствие чего и возникают указанные необратимые явления переноса. Отметим, что представление о (почти) дискретном изменении значений термодинамических параметров от одного физически элементарного объема к другому не является внутренне противоречивым, так как на расстояниях порядка толщины «пограничного слоя» $l_m \sim v^{1/3} \ll l_x$ макроскопические уравнения переноса не являются справедливыми, в частности бесконечно большие градиенты не вызывают бесконечно больших потоков [23].

Особенно отчетливо видна аналогия между представленной здесь микроскопической интерпретацией и введением понятия возрастания энтропии в термостатике Тиссы (разд. 1.6). В этой термостатической теории временной смысл процессу возрастания энтропии придается с помощью чередования термодинамических операций и процессов [94]. Формально одно из основных ее положений — принцип максимума энтропии — не содержит в себе ничего более следующего известного математического факта: максимум функционала не убывает с расширением множества пробных функций. Следовательно, если термодинамическая операция связана с удалением ограничивающих условий, которое вызывает реализацию потенциальной возможности нового равновесия, то энтропия конечного состояния больше энтропии исходного состояния. Сам процесс перехода не представлен в формализме теории: описание системы появляется снова только после установления нового равновесия, т. е. после момента совершения термодинамической операции. Описание действительно до тех пор, пока новая операция не вызовет следующий процесс и т. д. Таким образом, система представлена в этой теории на несвязанных временных интервалах аналогично пространственному представлению в терминах разъединенных подсистем [94].

Как уже отмечалось, если макроскопические явления меняются достаточно плавно во времени и в пространстве (в соответствии с правыми частями неравенств (2.5) и (2.6)), то свойства системы можно рассматривать как непрерывные функции непрерывных переменных $\mathbf{r}$ и t в гидродинамической шкале. В конечном счете производство энтропии σ_s определяется членами, которые имеют вид произведения макроскопических потоков на градиенты полей $T(\mathbf{r}, t)$, $\mu_k(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, где $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ — средняя массовая скорость. Само определение макроскопических потоков через локально-равновесные термодинамические переменные выходит за рамки возможностей макроскопической теории. Оно проводится либо эмпирическим путем, либо в рамках более фундаментальной молекулярно-кинетической теории. По этой причине феноменологическая термодинамика неравновесных процессов, так же как и термостатика, не представляет собой замкнутой теории.

2.2. Флуктуации и границы применимости термодинамического метода

Другой принципиально важный вопрос — это вопрос о флуктуациях в термодинамических системах.

Флуктуации в малой области системы (так называемые локальные флуктуации) обусловливают ряд наблюдаемых

явлений и эффектов, например рассеяние света в жидкостях и газах [49]. Они формируют и механизм протекания фазовых переходов второго рода, проявляя себя в критических явлениях[1]). В сущности глубокое понимание макроскопических свойств вещества невозможно без учета роли флуктуаций: особенно важна их связь с процессами диссипации, которые являются причиной необратимого характера неравновесных изменений (разд. 2.6). Согласно Мюнстеру [18], «теория флуктуаций образует мост между теорией термодинамического равновесия и теорией необратимых процессов».

Флуктуации, или случайные отклонения физических величин от их средних значений, существуют и в состоянии термодинамического равновесия. Классическое термодинамическое описание, т. е. описание состояния системы исключительно при помощи средних значений, справедливо, когда относительные флуктуации пренебрежимо малы, т. е. обычно для макроскопических систем вне критической области. С математической точки зрения пренебрежение флуктуациями макроскопических параметров эквивалентно совершению предельного перехода к бесконечно большим системам при сохранении плотности частиц, т. е. $V \to \infty$, $N \to \infty$, $N/V = \mathrm{const}$. Только в этом пределе можно ожидать точного соответствия с законами феноменологической термодинамики. Использование термодинамических функций для описания очень малых частей системы, таких, например, как физически элементарные объемы $\Delta V \sim l_x^3$ в локальной термодинамике, следует совершать с большой осторожностью [18, 26]. Феноменологическая теория флуктуаций применима только тогда, когда физически малые области системы можно рассматривать (в разумном приближении) как макроскопические подсистемы.

Первая теория флуктуаций, которая вводит в термодинамику статистические концепции, не ссылаясь на детали молекулярной динамики, была развита в 1910 г. Эйнштейном [49]. Исходя из установленной Больцманом связи между энтропией S и термодинамической вероятностью W, а именно $S = k \ln W$ (разд. 2.4), он выразил относительную вероятность флуктуационных состояний через разницу соответствующих энтропий. Согласно формуле Эйнштейна, вероятность возникновения флуктуации вблизи равновесного состояния изолированной системы равна

$$W = C \exp\{\Delta S/k\}, \quad \Delta S = S - S_0 < 0, \tag{2.7}$$

где C — нормировочная константа, S_0 — энтропия равновесного состояния, а S — энтропия флуктуационного состояния.

---

[1]) См. книги [110*, 111*, 113*], а также сборник статей [114*]. — *Прим. перев.*

Так как энтропия в состоянии термодинамического равновесия максимальна, то вблизи него имеем

$$\Delta S = S - S_0 \simeq \frac{1}{2}\delta^2 S < 0. \tag{2.8}$$

Грин и Кэллен [55] пришли к выводу, что теория Эйнштейна справедлива, если: 1) флуктуации малы и моментами выше второго можно пренебречь; 2) флуктуации соответствуют отклонениям от равновесного состояния, которое может быть описано одним из классических термодинамических потенциалов.

Отмечая, что неравенство (2.8) справедливо, вообще говоря, лишь в области применимости принципа локального термодинамического равновесия. Пригожин и Майер [87] допускают также справедливость во всей этой области и соотношения (2.7). Николис и Баблоянц [82] показали, что при химических реакциях в открытой системе вдали от равновесия формула Эйнштейна остается справедливой, если в качестве состояния отсчета (с энтропией S_0) выбрать подходящее почти стационарное неравновесное состояние. Пригожин и др. [7, 19] считают, что обобщенная (неравновесная) термодинамика должна основываться на теории флуктуаций. Они разрабатывают феноменологическую теорию устойчивости неравновесных состояний, в которой $\delta^2 S$ играет роль функции Ляпунова, причем предполагают, что некоторое обобщение формулы (2.7) справедливо во всей области, соответствующей локальной термодинамике (при стационарных граничных условиях).

Рассмотрим теперь, какие параметры системы могут флуктуировать. В рамках классической термодинамики выбор характеристических переменных произволен, причем соответствующие термодинамические потенциалы связаны преобразованием Лежандра. Теорию можно представить в симметрическом виде с помощью термодинамических функций Масье — Планка:

$$\Phi_k(p_1, \ldots, p_k; X_{k+1}, \ldots, X_{r+1}) = S(X_1, \ldots, X_{r+1}) - \sum_{i=1}^{k} p_i X_i. \tag{2.9}$$

Здесь $S(X_1, \ldots, X_{r+1})$ — энтропия системы, зависящая от полного набора экстенсивных переменных; потенциал Φ_k описывает систему при заданных k интенсивных параметрах $p_1, \ldots, p_k$ и r экстенсивных параметрах $X_{k+1}, \ldots, X_{r+1}$. Не конкретизируя условия, при которых задана система, допустим, что ее внутреннее состояние описывается макроскопическими параметрами α_i, $i = 1, 2, \ldots$. Если α_i — флуктуирующие локальные величины, их можно рассматривать как

непрерывные функции координат и времени (в гидродинамическом масштабе, разд. 2.1), что соответствует бесконечному числу параметров $\{\alpha_i\}$. Обобщение формулы Эйнштейна (2.7) для плотности вероятности данного флуктуационного состояния $\alpha = \{\alpha_i\}$ имеет вид

$$W(\alpha) = C \exp\{\Delta\Phi_k(\alpha)/k\}, \quad \Delta\Phi_k(\alpha) \equiv \Phi_k(\alpha) - \Phi_k < 0. \qquad (2.10)$$

Как показала строгая статистическая теория [18, 26], термические параметры не могут быть выбраны произвольным образом, если флуктуации исследуются в малых частях системы. Подсистемы необходимо описывать с помощью статистических ансамблей, параметры которых определяются конкретными физическими условиями.

Возможность построения чисто феноменологической теории флуктуаций, которая пользуется методами математической статистики для описания свойств теплового равновесия, подробно обсуждалась в работах Мандельбро [71, 72]. Сама идея построения такой теории была предложена еще Сцилардом [91], который показал по существу, что при известных условиях регулярности канонический закон Гиббса является единственным распределением вероятностей с одной скалярной достаточной статистикой[1]). Основные положения этого подхода следующие: множество всех возможных результатов всех макроскопических измерений, произведенных над физической системой Σ, представляет собой репрезентативное пространство макроскопических состояний G системы, причем предполагается, что оно является областью в конечномерном евклидовом пространстве. Возможные состояния B остальных систем, которые играют роль окружения для Σ, представляются точками в соответствующем репрезентативном евклидовом пространстве. Система Σ находится в контакте с окружением, если ее состояние G — случайная величина с параметром B Приготовление физического состояния проводится с помощью макроскопических операций, которые накладывают математические условия на случайное состояние G системы. Из сформулированных подходящим образом аксиом о тепловом равновесии («нулевое начало» термодинамики) в качестве следствия получаем, что параметры системы после приготовления состояния должны составлять необходимую и достаточную статистику для ее параметров до

---

[1]) В математической статистике понятие статистика соответствует понятию функции от случайной величины в теории вероятностей. Практическое применение статистики связано с извлечением нужной информации из исходных данных — обычно для оценки неизвестного параметра распределения вероятностей по результатам независимых наблюдений. Достаточная статистика содержит всю информацию, заключающуюся в исходных данных [3].

приготовления. Далее предполагается существование тепловых резервуаров, которые характеризуются следующими свойствами: они могут служить окружением для нескольких разных систем Σ_m, причем соответствующие состояния G_m статистически независимы. Согласно теореме Дынкина — Джеффриса [11, 62], которая обобщает упомянутый выше результат Сциларда, теоремы Дармуа (1935 г.), Питмана и Купмана (1936 г.), а также одну старую теорему Пуанкаре (1896 г.), при известных условиях регулярности существование нетривиальной достаточной статистики для параметра B требует, чтобы распределение вероятностей для состояния G имело вид

$$d\mathfrak{F}(\mathsf{G}\,|\,\mathsf{B}) = dG(\mathsf{G})\exp\left\{-\sum_{j=1}^{r}\beta_j(\mathsf{B})\,u_j(\mathsf{G})\right\}\Big/Z(\mathsf{B}), \quad (2.11)$$

где системы функций $\{1, \beta_1, \ldots, \beta_r\}$ и $\{1, u_1, \ldots, u_r\}$ являются линейно-независимыми. Этот случай отвечает семейству распределений вероятностей ранга r; при произвольном $M \geqslant r$ система из r независимых функций

$$\chi_j(\mathsf{G}_1, \ldots, \mathsf{G}_M) = \sum_{m=1}^{M} u_j(\mathsf{G}_m), \quad j = 1, \ldots, r, \quad (2.12)$$

образует необходимую и достаточную статистику для оценки неизвестных параметров $\beta_j(\mathsf{B})$ по результатам M независимых наблюдений над системой. Полученный результат интерпретируется следующим образом. Рассматривается составная система Σ, состоящая из M одинаковых реплик Σ_m; макроскопически измеряемые величины являются комбинациями переменных состояний G_m, $m = 1, \ldots, M$. Тогда минимальной достаточной статистикой для параметров резервуара являются аддитивные функции

$$u_j(\mathsf{G}) = \sum_{m=1}^{M} u_j(\mathsf{G}_m), \quad j = 1, \ldots, r. \quad (2.13)$$

Если мы потребуем (аксиома об энергии, или первое начало термодинамики), чтобы достаточная статистика была одномерной, т. е. $r = 1$, то она физически интерпретируется как единственный аддитивный нетривиальный инвариант системы в состоянии термодинамического равновесия — энергия. Интегрирование в (2.11) (при $r = 1$) по всем состояниям с заданной энергией u и определение $Z(\mathsf{B})$ из условия нормировки приводят к распределению вероятностей в каноническом ансамбле Гиббса

$$d\mathfrak{F}(u\,|\,\beta) = dG(u)\,e^{-\beta u}/Z(\beta). \quad (2.14)$$

Здесь $G(u)$ — неубывающая непрерывная справа функция, имеющая смысл числа состояний с энергией, не превосходящей u.

По существу основная идея приведенного выше вывода канонического распределения Гиббса состоит в следующем: «Природа теплового равновесия такова, что, если систему отвести от контакта с тепловым резервуаром, ее энергия является необходимой и достаточной статистикой для температуры теплового резервуара» [71].

Статистический ансамбль, соответствующий системе с заданными k интенсивными параметрами, порождает аналог функции Масье — Планка (2.9) посредством уравнения

$$\Phi_k = k \ln \Xi_k, \tag{2.15}$$

где Ξ_k — статистическая сумма (статистический интеграл) ансамбля. Функция характеристических переменных Ξ_k определяется из условия нормировки плотности вероятности состояния в соответствующем ансамбле. Для канонического ансамбля Гиббса статистическая сумма есть функция $Z(\beta)$ в (2.14), которая определяется выражением

$$Z(\beta) = \int dG(u)\, e^{-\beta u}. \tag{2.16}$$

По определению Мюнстера [18] в полуклассическом приближении статистическая сумма Ξ_k есть k-кратное преобразование Лапласа микроканонической статистической суммы, т. е.

$$\exp \Phi_k = \int_0^\infty \ldots \int_0^\infty \exp\left(-\sum_{i=1}^{k} p_i X_i\right) \exp \Phi_0 \prod_{i=1}^{k} dX_i, \quad \exp \Phi_0 = S. \tag{2.17}$$

Из сравнения выражений (2.17) и (2.9) видно, что в общем случае переход от одного ансамбля к другому не эквивалентен преобразованию Лежандра для термодинамических потенциалов [1]).

В статистической механике рассматриваются следующие основные ансамбли [25]:

1. Микроканонический ансамбль. Системы полностью изолированы от окружения. Независимые (задаваемые) переменные — энергия U, молярные числа различных химических компонент N_α и обобщенные координаты X_i (в частности, объем V). Флуктуируют обобщенные силы p_i.

2. Канонический ансамбль. Системы находятся в тепловом контакте с окружением (термостатом). Независимые пере-

[1]) Более подробно этот вопрос рассмотрен в работе [115*]. — *Прим. перев.*

менные — температура термостата T, молярные числа N_α и обобщенные координаты X_i. Флуктуируют энергия U и обобщенные силы p_i.

3. Изотермически-изобарический ансамбль. Системы находятся в механическом и тепловом контакте с окружением. Независимыми переменными являются температура термостата T, молярные числа N_α и обобщенные силы p_i. Флуктуируют энергия U и обобщенные координаты X_i.

4. Большой канонический ансамбль. Системы находятся в материальном и тепловом контакте с окружением. Независимые переменные — температура T, химические потенциалы μ_α и обобщенные координаты X_i. Флуктуируют энергия U, молярные числа N_α и обобщенные силы p_i.

Отметим, что так называемый обобщенный ансамбль, при котором системы открыты по отношению ко всем экстенсивным переменным — энергии, молярным числам и обобщенным коэффициентам, — не соответствует реальным физическим условиям. В этом ансамбле интенсивные параметры, такие, как T, μ_k и p_i, не могут быть независимыми друг от друга [25]. Во всех других ансамблях в число задаваемых переменных входит по меньшей мере одна экстенсивная величина, которая явно фиксирует конечный размер системы.

Следует подчеркнуть, что немеханические величины, такие, как энтропия, температура и химические потенциалы, не имеют смысла средних значений по ансамблю, поэтому вопрос об их флуктуациях не является корректным. Например, энтропия связана только с видом самого распределения вероятностей, которое описывает весь ансамбль в целом, а не отдельные системы (разд. 2.4).

Следуя работе [81], рассмотрим последовательность систем, характеризуемых экстенсивной переменной $X^{(n)}_{r+1} = nX^{(1)}_{r+1}$, где $X^{(1)}_{r+1}$ — некоторое фиксированное начальное значение и $n = 1, 2, \ldots$. Для удельных значений остальных экстенсивных параметров и функции Масье — Планка введем обозначения

$$x^{(n)}_i = X^{(n)}_i / X^{(n)}_{r+1}, \quad \varphi^{(n)}_k = \Phi^{(n)}_k / X^{(n)}_{r+1}.$$

Термодинамический предел определим следующим образом [1]:

$$\lim_{n\to\infty} \varphi^{(n)}_k = \varphi_k, \quad p_i = \text{const}, \quad i = 1, \ldots, k,$$
$$X_j = \text{const}, \quad j = k + 1, \ldots, r. \qquad (2.18)$$

Совершение термодинамического предельного перехода связано со следующими проблемами: 1) существование пре-

[1] Здесь приводится упрощенный вариант определения термодинамического предела [81], иллюстрирующий лишь сущность вопроса.

дела для φ_k и ее производных; 2) эквивалентность ансамблей, т. е. проблема согласованности между собой термодинамических величин, определенных на основе разных ансамблей; 3) термодинамическая устойчивость системы; 4) фазовые переходы, которые, как известно, строго определены только в термодинамическом пределе [1]).

Здесь мы коснемся только вопроса об эквивалентности ансамблей, который тесно связан с областью применимости термодинамического метода.

В подходе, изложенном в работе [81], математическая задача состоит в доказательстве того, что термодинамический предел преобразования Лапласа для статистических сумм (2.17) сводится к преобразованию Лежандра для функций Масье — Планка (2.9).

С физической точки зрения проблема эквивалентности ансамблей имеет два аспекта: а. Каждый статистический ансамбль можно рассматривать как концептуально связанный с соответствующими физическими условиями контакта рассматриваемой системы с окружением; так как законы термодинамики не зависят от конкретной физической ситуации, следует показать, что в термодинамическом пределе «граничные эффекты» исчезают. б. Поправки к термодинамическому равенству (2.9), которые возникают при использовании точного соотношения (2.17) для конечных систем, являются результатом статистических флуктуаций. Следовательно, необходимо доказать, что флуктуации асимптотически исчезают при переходе к термодинамическому пределу. Обычно оказывается, что нормальные среднеквадратичные относительные флуктуации свободных переменных обратно пропорциональны размерам системы [2]).

Практически область справедливости термодинамики можно определить из условия пренебрежимости флуктуаций по сравнению с интересующей нас точностью измерения соответствующих величин [81].

Для того чтобы поставить обсуждение флуктуационных явлений на прочный теоретический фундамент без ссылок на конкретные микроскопические процессы, мы изложим ниже аксиоматическую статистическую теорию равновесия, развитую Тиссой и Куэем [95].

---

[1]) Дополнительную информацию по этим вопросам читатель может найти кроме работы [81] в работах [116*—118*]. — *Прим. перев.*

[2]) Из этого правила имеются исключения, причем это системы и модели, которые довольно популярны в физике твердого тела и в статистической физике. Простейшим примером является идеальный бозе-газ, для которого канонический и большой канонический ансамбли неэквивалентны именно из-за различия величины флуктуаций плотности числа частиц в этих двух ансамблях [119*, 120*]. — *Прим. перев.*

2.3. Статистическая термодинамика равновесия

В теории Тиссы и Куэя [95] реализуется идея феноменологического подхода к статистической термодинамике. Цель этой теории — развитие строгого формализма статистических ансамблей Гиббса [53] путем внесения статистических предположений физической природы в саму термодинамику без привлечения микроскопической динамики. Вероятностная статистика, которая содержится в статистической термодинамике равновесия (СТР), является статистикой независимых случайных величин, т. е. эта теория учитывает только чисто случайный элемент, характерный для состояния термодинамического равновесия.

2.3.1. Определения и постулаты

А. О независимых переменных. В дополнении к разд. 1.6.1, п. А, где изложена макроскопическая термодинамика равновесия, принимаются следующие постулаты:

($П_{А5}$) Значения переменных X могут быть измерены точно, возможно с точностью до произвольной постоянной.

($П_{А6}$) Для простых систем конечного объема область изменения значений переменных X ограничена снизу. В частности, наименьшее значение энергии системы является функцией фиксированных переменных; в случаях когда эти переменные остаются постоянными, его можно положить равным нулю.

Для удобства будем придерживаться следующих обозначений: свободные переменные отмечаем латинским индексом (например, X_k), а фиксированные переменные — греческим индексом (X_λ). Стенки, которые разделяют подсистемы, являются ограничивающими (разд. 1.6) для величин X_λ и неограничивающими для всех остальных X_j. Такие стенки мы будем символически обозначать $W[X_j]$ в предположении, что задана полная система переменных X.

Б. О статистическом равновесии. Постулируется, что обмен аддитивными инвариантами подчиняется статистическим законам, свойства которых выражаются в чисто качественных постулатах ($П_{Б1}$)—($П_{Б4}$).

($О_{Б1}$) Подобными системами (символ $(x_k|X, x_\lambda)$, или, короче, $(x_k|x_\lambda)$) называются системы, описываемые одними и теми же переменными X, причем такие, что каждая фиксированная величина X_λ имеет одно и тоже значение в каждой системе, тогда как свободные переменные X_k принимают случайные значения x_k в разных системах. Частное значение

переменной X, которое она принимает в данный момент, обозначается через x.

Заметим, что по меньшей мере одна экстенсивная переменная должна быть фиксирована. Обычно в качестве такой переменной рассматривается объем $X_{r+1} = V$ или полная масса, выраженная в молярных числах.

($\text{О}_{\text{Б}2}$) Ансамблем (символ $e(x_k|x_\lambda)$, или $e(x_\lambda)$) называется бесконечное множество подобных систем.

Это абстрактное определение допускает две разные интерпретации. Согласно первой, подобные системы не что иное, как различные и независимые копии одной рассматриваемой системы. Согласно второй, это так называемый временной ансамбль: подобные системы представляют собой результаты измерений свободных параметров одной и той же отдельной системы в дискретные моменты времени t_n, $n = 1, 2, \ldots$. Эквивалентность двух интерпретаций означает, что рассматриваемые системы обладают свойством эргодичности[1]).

Количественное описание значений свободных переменных можно провести только посредством статистических функций распределения, которые зависят от специфики рассматриваемой физической ситуации. В состоянии равновесия для описания свободных переменных принимается обычно статистика независимых случайных величин. Фиксированные переменные служат только для задания вида функций свободных переменных.

В СТР равновесие характеризуется тем, что существует единственная функция распределения, вид которой постулируется для двух стандартных ситуаций.

($\text{П}_{\text{Б}1}$) Статистическое равновесие для конечных систем. Рассматривается ансамбль $e(x'_\lambda, x''_\lambda)$ изолированных систем, каждая из которых состоит из двух подсистем (x'_λ) и (x''_λ), находящихся в контакте друг с другом через посредство стенки $W[X_k]$. Пусть для каждого члена ансамбля e выполнено условие $x_k \leqslant X_k < x_k + dx_k$. Считается, что через достаточно большой промежуток времени ансамбль e приходит в равновесие по отношению к распределению X_k. Каждая система $(x'_\lambda, x''_\lambda)$ делится на две части (x'_λ) и (x''_λ), и в результате получаются два ансамбля $e(x'_\lambda)$ и $e(x''_\lambda)$. При этих условиях вероятность того, что для системы из e' значение X' меньше x', задается единственной условной кумулятивной функцией распределения

$$\mathscr{F}(x'_k|x_k;\ x'_\lambda,\ x''_\lambda) \equiv \mathscr{F}(x'_k|x_k) = \Pr\{X'_k < x'_k|x_k \leqslant X_k < x_k + dx_k;\ x'_\lambda,\ x''_\lambda\}. \qquad (2.19)$$

[1]) Обсуждение этого свойства можно найти, например, в книгах [121*, 122*], а общее введение в предмет — в книге [123*]. — *Прим. перев.*

Здесь Pr — вероятность события, обозначенного в скобках перед вертикальной чертой, при условии, что произошло событие, обозначенное за ней; $x_k = x'_k + x''_k$.

В приведенном постулате содержатся два существенных момента: во-первых, функция распределения $\mathcal{F}$ однозначно определяется параметрами, содержащимися в условиях, т. е. она не зависит от истории системы; во-вторых, обе интерпретации ансамблей эквивалентны в отношении определения $\mathcal{F}$.

Дифференциал функции распределения определяется выражением

$$d\mathcal{F}(x'_k \mid x_k) = \mathcal{F}(x'_k + dx'_k \mid x_k) - \mathcal{F}(x'_k \mid x_k). \qquad (2.20)$$

В случае непрерывных функций распределения это выражение можно записать в следующем виде:

$$d\mathcal{F}(x'_k \mid x_k) = f(x'_k \mid x_k)\, dx'_k, \qquad (2.21)$$

где $f(x'_k \mid x_k)$ — плотность распределения вероятности, а в случае несингулярных дискретных распределений — в виде

$$d\mathcal{F}(x'_k \mid x_k) = f(x'_{k_n} \mid x_k) = f_n(x'_k \mid x_k), \qquad (2.22)$$

где n — целое число, а интервалы изменения x'_k выбраны достаточно малыми, так что f_n — вероятность отдельного состояния. Введенный здесь ансамбль и соответствующая ему функция распределения называются микроканоническими.

Когда размеры одной из систем, например (x''_λ), стремятся к бесконечности, в теории возникают важные упрощения, а именно существует много резервуаров, которые эквивалентны в качестве окружения для конечных систем, несмотря на то что они могут существенно отличаться своей внутренней структурой. Точное определение эквивалентности резервуаров составляет первый элемент в обобщении нулевого начала термодинамики.

(Об3) X_k-резервуаром (сокращенно R) называется бесконечная термодинамическая система, которую можно связать X_k-обменом с конечными системами так, что оба ансамбля $e'(x'_k \mid x'_\lambda)$ и $e''(x''_k \mid x''_\lambda)$ становятся статистически независимыми друг от друга. Два резервуара эквивалентны, если среднее по времени значение переноса X_k между ними равно нулю, когда они связаны через конечную систему.

(Пб2) Отношение эквивалентности, определенное в (Об3), не зависит от природы связывающей системы, если она не исключает обмена X_k. Это отношение транзитивно.

Непосредственным следствием отношения эквивалентности является утверждение:

($С_{Б1}$) Классу эквивалентных X_k-резервуаров можно поставить в соответствие множество параметров $\theta_1, \theta_2, \ldots$ (сокращенно θ_s) так, чтобы эквивалентные резервуары имели одно и то же множество θ_s, а неэквивалентные резервуары отличались по меньшей мере одним параметром θ. Резервуары будут обозначаться через $R(X_k, \theta_s)$ или $R(\theta_s)$.

Эквивалентные резервуары можно объединить, причем результат объединения является резервуаром того же класса. Класс резервуара не меняется при присоединении конечной системы. Два неэквивалентных резервуара могут быть связаны только посредством конечной промежуточной системы; этот случай не приводит к установлению состояния равновесия и здесь рассматриваться не будет.

($П_{Б3}$) Статистическое равновесие конечной системы с резервуаром. Рассмотрим ансамбль $e(x_k, x_\lambda)$, который достаточно долго был связан с резервуаром $R(X_k, \theta_s)$. Тогда вероятность того, что X_k для одной из величин ансамбля e меньше заданного значения x_k, определяется единственной (кумулятивной) функцией распределения $\mathfrak{F}(x_k|x_\lambda, \theta_s)$, которая в свою очередь полностью определяется природой системы, указанной ее фиксированными переменными x_λ, и классом резервуара, который определяется параметрами θ_s:

$$\mathfrak{F}(x_k \mid x_\lambda, \theta_s) = \Pr\{X_k < x_k \mid x_\lambda, \theta_s\}. \tag{2.23}$$

Функция $\mathfrak{F}$ называется (обобщенной) канонической функцией распределения; точнее функция распределения $\mathfrak{F}$ и соответствующий ансамбль являются каноническими по X_k и микроканоническими по X_λ. Функция распределения, которая канонична только по энергии U и микроканонична по всем остальным экстенсивным переменным, называется канонической в узком смысле; большая каноническая функция распределения микроканонична по объему и канонична по всем остальным X. Отдельная система, поведение которой представляется каноническим ансамблем, называется канонической системой, или (с экспериментальной точки зрения) системой в термодинамическом равновесии с резервуаром $R(\theta_s)$.

Свойство устойчивости канонического распределения задается следующим постулатом.

($П_{Б4}$) Рассмотрим два ансамбля e' и e'' с соответствующими каноническими распределениями $\mathfrak{F}'(x'_k \mid x'_\lambda, \theta_s)$ и $\mathfrak{F}''(x''_k \mid x''_\lambda, \theta_s)$, которые могут и не быть в контакте с резервуаром. Если оба ансамбля связать почленно с помощью стенок $W[X_k]$ и после этого снова разделить их на e' и e'', то восстановленные ансамбли будут иметь те же функции распределения, что и исходные.

Этот постулат заканчивает статистическую формулировку нулевого начала термодинамики, а именно два ансамбля, ко-

торые находились в статистическом равновесии с резервуаром, находятся в равновесии друг с другом независимо от присутствия или отсутствия резервуара.

2.3.2. Канонический формализм

А. Вывод функций распределения. Постулаты, приведенные в разд 2.3.1, позволяют вывести функциональный вид обобщенной канонической и микроканонической функций распределения. Сначала рассмотрим частный случай систем с одной случайной переменной — внутренней энергией $X_1=U$. Вывод уравнения для $d\mathfrak{F}$ и $d\mathcal{F}$, который приводят Тисса и Куэй, следует аргументам Сциларда [91].

Рассмотрим два ансамбля $e'(x')$ и $e''(x'')$. Приведем каждый член ансамбля e' в тепловой контакт с некоторым членом из e'' так, чтобы образовать ансамбль из пар систем $e(x', x'')$. Затем приведем этот ансамбль составных систем в тепловое равновесие с резервуаром $R(\theta_s)$. Согласно (Пб3) и (Об3), общая вероятность того, что обе подсистемы одного члена ансамбля e имеют энергии u' и u'', равна

$$\Pr\{u' \leqslant U' < u' + du', \quad u'' \leqslant U'' < u'' + du'' \mid x', \ x'', \ \theta_s\} = \\ = d\mathfrak{F}'(u' \mid x', \ \theta_s)\, d\mathfrak{F}''(u'' \mid x'', \ \theta_s). \qquad (2.24)$$

Эта функция распределения сохраняется независимо от того, поддерживается ли контакт между ансамблем и резервуаром R или контакты между подсистемами. Тогда, если отделить ансамбль от R, ту же функцию распределения можно описать по-другому, а именно как произведение вероятности $d\mathfrak{F}(u \mid x', x'', \theta_s)$ нахождения энергии $u = u' + u''$ в одном члене составного ансамбля на условную вероятность $d\mathcal{F}(u' \mid u, x'\, x'')$ необходимого распределения энергии между подсистемами. Сравнивая оба выражения, получаем для распределения вероятностей основное функциональное уравнение

$$d\mathfrak{F}'(u' \mid x', \ \theta_s)\, d\mathfrak{F}''(u'' \mid x'', \ \theta_s) = d\mathfrak{F}(u \mid x', \ x'', \ \theta_s)\, d\mathcal{F}(u' \mid u, \ x', \ x''). \qquad (2.25)$$

При решении уравнения (2.25) необходимо сначала исключить из рассмотрения множество запрещенных значений энергии, на котором функции распределения обращаются в нуль. Затем логарифмируя (2.25), получаем

$$\ln d\mathfrak{F}'(u' \mid x', \ \theta_s) + \ln d\mathfrak{F}''(u'' \mid x'', \ \theta_s) = \\ = \ln d\mathfrak{F}(u' + u'' \mid x', \ x'', \ \theta_s) + \ln d\mathcal{F}(u' \mid u' + u'', \ x', \ x''). \qquad (2.26)$$

Пусть c_s — произвольное фиксированное множество значений параметров θ_s, которое соответствует наличию контакта

с некоторым тепловым резервуаром. Вычитая почленно уравнения (2.26), записанные для произвольных θ_s и для $\theta_s = c_s$, получаем

$$\eta'(u', x', \theta_s, c_s) + \eta''(u'', x'', \theta_s, c_s) = \eta(u' + u'', x', x'', \theta_s, c_s). \tag{2.27}$$

где

$$\eta(u, x, \theta_s, c_s) = \ln d\mathfrak{F}(u \mid x, \theta_s) - \ln d\mathfrak{F}(u \mid x, c_s). \tag{2.28}$$

Для того чтобы наметить связь всего, изложенного выше, с понятиями математической статистики, сделаем отступление от теории Тиссы и Куэя. Пусть каждому элементу θ множества Θ ставится в соответствие распределение вероятностей P_θ в m-мерном пространстве R^m. Семейство вероятностных распределений называется регулярным (Дынкин [11]) в области $D^{(m)} \subset \mathrm{R}^m$, если каждое распределение P_θ задается в $D^{(m)}$ плотностью вероятности $p_\theta(u)$, являющейся непрерывной положительной функцией.

Теорема (Дынкин [11]). Необходимой и достаточной статистикой для регулярного в области $D^{(m)}$ семейства распределений $\{P_\theta, \theta \in \Theta\}$ является функция

$$g_{\mathrm{x}}(\theta) = \ln p_\theta(\mathrm{x}) - \ln p_{\theta_0}(\mathrm{x}), \tag{2.29}$$

которая ставит в соответствие каждому $\mathrm{x} \in D^{(m)}$ функцию $g_{\mathrm{x}}(\theta)$, определенную на Θ. В (2.29) θ_0 — фиксированный элемент из Θ. Отсюда видно, что если дифференциальная функция распределения

$$d\mathfrak{F}(u \mid x, \theta_s) = \Pr\{u \leqslant U < u + du \mid x, \theta_s\} \tag{2.30}$$

задается непрерывной плотностью $p_{\theta_s}(u \mid x) > 0$, т. е.

$$d\mathfrak{F}(u \mid x, \theta_s) = p_{\theta_s}(u \mid x)\, du, \tag{2.31}$$

то именно функция η в (2.28) является необходимой и достаточной статистикой для оценки параметра θ_s:

$$\eta(u, x, \theta_s, c_s) = g_u(\theta_s). \tag{2.32}$$

В правой части последнего равенства не отмечена явным образом зависимость от несущественных в случае фиксированных параметров x и c_s. Достаточность статистики означает, что условное распределение вероятности при условии $g_u(\theta_s) = g_0$ не зависит от значения параметра θ_s; это свойство можно принять в качестве определения понятия достаточной статистики. В рассматриваемом здесь случае из (2.28) и (2.31) получаем

$$p_{\theta_s}(u \mid x) = p_{c_s}(u \mid x) \exp\{\eta(u, x, \theta_s, c_s)\}, \tag{2.33}$$

что означает независимость условной вероятности распределения энергии U от параметра θ_s при условии $\eta(u, x, \theta_s, c_s) = \eta_0$.

Продолжим изложение канонического формализма СТР [95] рассмотрением уравнения (2.27) при упрощающем предположении о дифференцируемости функции η по аргументу u. Дифференцируя уравнение (2.27) по u' при $u'' = \mathrm{const}$ и по u'' при $u' = \mathrm{const}$, получаем соответственно

$$\partial\eta'(u', x', \theta_s, c_s)/\partial u' = \partial\eta(u, x', x'', \theta_s, c_s)/\partial u,$$
$$\partial\eta''(u'', x'', \theta_s, c_s)/\partial u'' = \partial\eta(u, x', x'', \theta_s, c_s)/\partial u, \quad u = u' + u''. \tag{2.34}$$

Левая часть первого уравнения, очевидно, не зависит от x'', а левая часть второго — от x'. Из равенства двух выражений (ср. их правые части) следует, что они не зависят от природы систем (x') и (x''), а только от θ_s и c_s. Если обозначить эту универсальную функцию резервуара через $-B(\theta_s, c_s)$, то после интегрирования получаем

$$\eta(u, x, \theta_s, c_s) = -B(\theta_s, c_s)\,u - A(x, \theta_s, c_s) \tag{2.35}$$

и аналогичные выражения для η' и η''. После подстановки последних в уравнение (2.27) устанавливаем свойство аддитивности постоянных интегрирования A:

$$A'(x') + A''(x'') = A(x). \tag{2.36}$$

Для того чтобы снова установить связь с математической статистикой, рассмотрим семейство распределений $\gamma = \{P_\theta, \theta \in \Theta\}$, регулярное на конечном или бесконечном интервале $\mathsf{I} \subset \mathsf{R}$. Дынкин [11] вводит важное понятие ранга семейства распределений γ — наибольшего числа r (возможно, $r = \infty$), при котором для каждого конечного $n \leqslant r$ семейство γ не имеет нетривиальных достаточных статистик по выборке из n независимых наблюдений в I. Для определения ранга r рассмотрим линейное пространство $\mathscr{L}$, порожденное некоторой константой и функциями $g_{\mathrm{x}}(\theta)$ для любого $\theta \in \Theta$. Пусть размерность пространства $\mathscr{L}$ равна $r+1$, и пусть функции $\{1, \varphi_1(\mathrm{x}), \ldots, \varphi_r(\mathrm{x})\}$ образуют базис в $\mathscr{L}$, тогда ранг семейства распределений равен r.

Теорема [11]. Если семейство одномерных распределений вероятностей γ регулярно, кусочно-гладко и имеет конечный ранг r в интервале I, то:

1) плотность вероятности $p_\theta(\mathrm{x})$ может быть представлена в виде

$$p_\theta(\mathrm{x}) = \exp\left\{\sum_{i=1}^{r} \varphi_i(\mathrm{x})\,\beta_i(\theta) + \beta_0(\theta) + \varphi_0(\mathrm{x})\right\}, \quad \mathrm{x} \in \mathsf{I}, \ \theta \in \Theta, \tag{2.37}$$

где φ_i, $i=1, \ldots, r$, кусочно-гладкие функции в интервале I, а системы функций $\{1, \varphi_1, \ldots, \varphi_r\}$ и $\{1, \beta_1, \ldots, \beta_r\}$ — линейно-независимы;

2) при любом $n \geqslant r$ система функций

$$\chi_i(x_1, \ldots, x_n) = \sum_{j=1}^{n} \varphi_i(x_j), \quad i=1, \ldots, r, \tag{2.38}$$

функционально независима и образует необходимую и достаточную статистику по выборке из n независимых наблюдений, результаты которых подчиняются одному и тому же закону распределения.

Установление свойства (2.36), очевидно, означает, что ранг семейства канонических распределений равен единице $r=1$, а базисом в пространстве $\mathscr{L}$ является $\{1, u\}$. Следовательно, нормированная каноническая плотность вероятности задается выражением

$$\rho_{\theta_s}(u) = g(u) e^{-\beta(\theta_s)u} / Z(\beta), \tag{2.39}$$

где

$$g(u) = e^{\varphi_0(u)}, \quad Z(\beta) = \int e^{-\beta(\theta_s)u} g(u)\, du. \tag{2.40}$$

Наблюдения энергий U_i, $i=1, \ldots, M$, в M одинаковых копиях одной системы можно рассматривать как одно составное наблюдение с результатом $(u_1, \ldots, u_M) \in \mathrm{R}^M$. Согласно постулатам ($П_{Б3}$), ($П_{Б4}$), определению ($О_{Б3}$) и (2.38), единственной достаточной статистикой для параметров резервуара θ_s является полная энергия составной системы, объединяющей эти M одинаковых и статистически независимых подсистем:

$$u = \sum_{i=1}^{M} u_i. \tag{2.41}$$

Обобщение изложенных математических результатов на случай дискретных распределений приведено в работе Джеффриса [62].

В работе [95] вывод канонического распределения проводится следующим образом. Из (2.35) и (2.28) получаем

$$\ln d\mathfrak{F}(u \mid x, \theta_s) = \ln d\mathfrak{F}(u \mid x, c_s) - A(x, \theta_s, c_s) - B(\theta_s, c_s)\, u. \tag{2.42}$$

Так как левая часть этого уравнения не зависит от c_s, то каждый из членов в правой части уравнения, а именно $\ln d\mathfrak{F}$, A и B, должен представлять собой сумму одного не зависящего от c_s слагаемого ($\ln dG$, Φ и β соответственно) и взаимно сокращающихся слагаемых, которые являются функциями c_s. Таким образом, для общего решения уравнения (2.25) получаем

$$d\mathfrak{F}(u \mid x, \theta_s) = dG(u, x) \exp[-\Phi(x, \theta_s) - \beta(\theta_s)\, u], \tag{2.43}$$

где

$$\Phi'(x', \theta_s) + \Phi''(x'', \theta_s) = \Phi(x, \theta_s). \quad (2.44)$$

Множество запрещенных значений энергии $\{u^0\} = \{u : d\mathfrak{F} = 0\}$ сейчас может быть снова включено в рассмотрение, если формально положить $dG(u^0, x) = 0$.

Условие нормировки функции распределения приводит к соотношению

$$e^{\Phi(x, \theta_s)} = \int\limits_u e^{-\beta(\theta_s)u} dG(u, x). \quad (2.45)$$

Очевидно, что функция $\Phi(x, \theta_s)$ зависит от множества параметров θ_s только через $\beta(\theta_s)$, поэтому можно записать

$$d\mathfrak{F}(u \mid \beta) = dG(u, x) \exp[-\Phi(\beta, x) - \beta u] = dG(u, x) e^{-\beta u}/Z(\beta, x), \quad (2.46)$$

где

$$\ln Z(\beta, x) = \Phi(\beta, x). \quad (2.47)$$

В дальнейшем для краткости записи мы не будем отмечать в аргументе явную зависимость от фиксированных переменных x.

Если $G(u)$ — дифференцируемая функция, то получаем

$$dG(u) = g(u)\, du, \quad (2.48)$$

а в дискретном случае при достаточно малых интервалах имеем

$$dG(u) = g(u_n) = g_n. \quad (2.49)$$

Функцию $G(u)$ будем называть структурной функцией системы. Она связана с соответствующим понятием [1]), введенным А. Я. Хинчиным в статистической механике [26]. Структурная функция содержит все существенные статистико-механические свойства системы; нахождение удобных (асимптотических) выражений для нее и составляет в сущности вычислительную задачу статистической механики [26]. Разумеется, в чисто феноменологическом подходе функция $G(u)$ не имеет конкретной микромеханической интерпретации и ее следовало бы определять эмпирическим путем. С математической точки зрения $G(u)$ характеризуется как положительная неубывающая функция с ограниченной вариацией на каждом замкнутом интервале.

Статистическая сумма (интеграл), или производящая функция, $Z(\beta)$ представляет собой преобразование Лапласа — Стильтьеса структурной функции $G(u)$:

$$Z(\beta) = \int\limits_u e^{-\beta u} dG(u). \quad (2.50)$$

---

[1]) Хинчин называет структурной функцией плотность $g(u)$ в (2.48).

Из соотношений (2.44) и (2.47) получаем мультипликативный закон для композиции статистически независимых систем

$$Z'(\beta) Z''(\beta) = Z(\beta). \tag{2.51}$$

Микроканоническую фуикцию распределения находим, подставляя (2.46) в выражение (2.25) и используя (2.51):

$$d\mathfrak{F}(u' \mid u) = dG'(u')\, dG''(u-u')/dG(u). \tag{2.52}$$

Нормировка этой вероятности дает соотношение

$$dG(u) = \int\limits_{u'} dG'(u')\, dG''(u-u'), \tag{2.53}$$

которое отвечает закону композиции функций распределения при сложении независимых случайных величин. Свойства (2.51), (2.53) отражают гипотезу об отсутствии, или, точнее, о пренебрежимости, взаимодействия между макроскопическими компонентами составной системы, которая лежит в основе постулата об аддитивности энергии в классической термодинамике.

Б. Формальные свойства канонического распределения. Из известных теорем о свойствах преобразования Лапласа следуют перечисленные ниже свойства функции $Z(\beta)$ [18]:

1) граница области сходимости (по β) интеграла Лапласа — Стильтьеса (2.50) определяется величиной $\beta_0 = \lim\limits_{n\to\infty} \{u^{-1} \ln |G(u)|\}$, при условии, что предел существует и не равен нулю;

2) на полуплоскости $\operatorname{Re}\beta > \beta_0$, где имеет место сходимость, функция $Z(\beta)$ регулярна, т. е. она имеет производные любого порядка:

3) $Z(\beta)$ — положительная и монотонно убывающая функция β при $(\beta > \beta_0)$,

4) $Z(\beta) \to \infty$ при $\beta \to 0$;

5) $d^2 \ln Z(\beta)/d\beta^2 > 0$;

6) при $c > 0$ и $c > \beta_0$

$$\frac{1}{2\pi i} \int\limits_{c-i\infty}^{c+i\infty} \beta^{-1} Z(\beta) e^{\beta u}\, d\beta = G(u).$$

Для физических систем с неограниченным энергетическим спектром, т. е. при наличии трансляционных, вращательных или колебательных степеней свободы, $G(u) \sim u^{\mathcal{N}/2}$, где $\mathcal{N}$ — число степеней свободы, и $Z(\beta)$ определено для всех $\beta > 0$ и неопределено (интеграл (2.50) расходится) для $\beta \leqslant 0$. В некоторых специальных случаях систем с ограниченным

энергетическим спектром (например, спиновые системы) можно определить и отрицательные абсолютные температуры, соответствующие $\beta < 0$ [2, гл. X].

Канонические средние моменты энергии задаются выражениями

$$\overline{u^n} = (-1)^n Z^{-1} d^n Z / d\beta^n. \tag{2.54}$$

В частности, для среднего значения и для флуктуации энергии имеем соответственно

$$\bar{u} = -\partial\Phi/\partial\beta, \tag{2.55}$$

$$\overline{(\Delta u)^2} \equiv \overline{(u-\bar{u})^2} = \partial^2\Phi/\partial\beta^2 > 0. \tag{2.56}$$

Подчеркнем, что флуктуации энергии в каноническом ансамбле исчезают только в пределе, когда все системы ансамбля находятся в наинизшем энергетическом состоянии, т. е. только при абсолютном нуле ($\beta = (kT)^{-1} = \infty$).

При заданном значении средней энергии $\bar{u}$ уравнение (2.55) можно рассматривать как уравнение для параметра β. Из свойства выпуклости функции $\Phi(\beta)$ (2.56) следует, что уравнение (2.55) имеет единственное решение $\beta = \beta_0$ для каждого конечного $\bar{u} = u_0 > 0$. Из неравенств

$$\frac{\partial\bar{u}}{\partial\beta} < 0, \quad \bar{u} > 0 \tag{2.57}$$

видно, что если бы ансамбль $e(x)$ был приведен вначале в контакт с резервуаром $R(\beta_1)$, а потом с резервуаром $R(\beta_2)$, где $\beta_1 < \beta_2$, то получаем

$$\bar{u}(\beta_1) > \bar{u}(\beta_2), \tag{2.58}$$

и, следовательно, эти контакты порождают поток энергии из $R(\beta_1)$ в $R(\beta_2)$. Таким образом, параметр β дает универсальную (т. е. не зависящую от природы системы ансамбля) количественную меру для интуитивного понятия температуры. Но связь β с термодинамической температурой может быть установлена только с помощью понятия энтропии, которое еще не определено.

В. Структурная функция и энтропия. Возможность микроскопического вычисления термодинамических функций дает следующий постулат.

(Π_{B1}) Структурная функция $G(u, x)$ интерпретируется как число линейно-независимых решений уравнения Шредингера, отвечающих собственным значениям энергии $E \leqslant u$ при фиксированных переменных x. Эти решения представляют собой возможные микроскопические состояния системы и имеют равные априорные вероятности.

Соответственно каноническая функция распределения может быть записана в виде

$$f_n = g_n(x)\exp(-\Phi - \beta u_n), \qquad (2.59\text{ а})$$

$$f_i = \exp(-\Phi - \beta u_i), \qquad (2.59\text{ б})$$

где f_n — вероятность g_n-кратно вырожденного энергетического уровня u_n, а f_i — вероятность одиночного (невырожденного) микросостояния с энергией u_i.

Аналитическая функция $Z = Z(\beta, x)$, а следовательно, и $\ln Z = \Phi(\beta, x)$ содержат полную статистическую информацию о системе. Как видно из равенства (2.51), функция Φ аддитивна для статистически независимых систем. Связь с фундаментальным уравнением термостатики для системы в состоянии энергетического обмена с тепловым резервуаром осуществляется посредством функции Масье

$$\Psi(T^{-1}, x) = S - U/T, \qquad (2.60)$$

если положить

$$\Psi(T^{-1}, x) = k\Phi(\beta, x). \qquad (2.61)$$

Выпуклость функции $\Phi(\beta)$ обеспечивает подходящие свойства экстремальности функции $\Psi(T^{-1})$; для построенного таким образом фундаментального уравнения постулаты термостатики (МТР) удовлетворяются.

В макроскопической термодинамике равновесия (разд. 1.6) энтропия определяется с помощью фундаментального уравнения (термостатического потенциала), которое справедливо для описания изолированной системы. Отметим, что различные физические ситуации, которые отвечают изолированным (микроканоническим) или связанным с тепловым резервуаром (каноническим) системам, требуют различного определения энтропии, поскольку пока термодинамический предельный переход не совершен, оба ансамбля нельзя рассматривать как эквивалентные.

Исходя из термодинамических соотношений (2.60), (2.61), можно определить каноническую энтропию следующим образом:

$$\bar{s} = k\Phi - k\beta\, \partial\Phi/\partial\beta = k(\Phi + \beta\bar{u}) = -k\beta^2\, \partial(\Phi/\beta)/\partial\beta. \qquad (2.62)$$

Как уже отмечалось выше, уравнение (2.55) позволяет выразить β, а отсюда и $\bar{s}$ как функцию средней энергии $\bar{u}$; соотношение $s = \bar{s}(\bar{u}, x)$ соответствует фундаментальному уравнению для изолированной системы в МТР. Из (2.62) для дифференциала $\bar{s}(\bar{u}, x)$ при фиксированных x получаем

$$d\bar{s} = k\, d\Phi + k\bar{u}\, d\beta + k\beta\, du = k\beta\, d\bar{u} \equiv d\bar{u}/T. \qquad (2.63)$$

Отсюда находим

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial \bar{s}}{\partial \bar{u}}\right)_x, \qquad (2.64)$$

т. е. величина $T \equiv (k\beta)^{-1}$ обладает свойствами абсолютной термодинамической температуры.

Исходя из (2.62), можно определить случайную функцию энтропии

$$s(u, \beta, x) \equiv k[\Phi(\beta, x) + \beta u], \qquad (2.65)$$

названную Гиббсом индексом вероятности. Из выражений (2.65) и (2.46) получаем

$$\bar{s} = -k \int d\mathfrak{F}(u) \ln \left\{\frac{d\mathfrak{F}(u)}{dG(u)}\right\} \qquad (2.66)$$

или в случае дискретного спектра (см. (2.59))

$$\bar{s} = -k \sum_i f_i \ln f_i. \qquad (2.67)$$

Последнее соотношение дает возможность дальнейшего обобщения понятия энтропии (разд. 2.4).

2.3.3. Канонический формализм для нескольких случайных переменных

Представленный канонический формализм легко можно обобщить на случай нескольких случайных переменных, рассмотрев одновременный обмен несколькими аддитивными инвариантами X_i. Если в качестве базиса выбрать линейно-независимые векторы в линейном пространстве виртуальных процессов обмена, то для функции распределения получим

$$d\mathfrak{F}(x_i \mid x_\lambda, \pi_i) = dG(x_i, x_\lambda) \exp\left\{-\Phi_{x\lambda}(\pi_i) - \sum_i \pi_i x_i\right\}. \qquad (2.68)$$

Здесь $G(x_i, x_\lambda)$ — структурная функция системы с фиксированными x_λ, а π_i — параметры функции распределения, являющиеся функциями исходных параметров θ_s обобщенных резервуаров, которые они полностью представляют.

Нормировка функции распределения (2.68) приводит к выражению для статистического интеграла

$$Z_{x\lambda}(\pi_i) \equiv \exp[\Phi_{x\lambda}(\pi_i)] = \int_{x_i} dG(x_i, x_\lambda) \exp\left\{-\sum_i \pi_i x_i\right\}. \qquad (2.69)$$

Дифференцируя (2.69) по π_i, получаем

$$\bar{x}_i = -\partial\Phi/\partial\pi_i, \qquad (2.70)$$

$$\overline{\Delta x_i \Delta x_j} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \pi_i \partial \pi_j} \equiv \Phi_{ij}, \qquad (2.71)$$

где $\Delta x_i = x_i - \bar{x}_i$. Очевидно, что матрица Φ_{ij} должна быть неотрицательно определенной, так как в противном случае можно было бы нарушить условие неотрицательности ее диагональных элементов:

$$\Phi_{ii} = \overline{(\Delta x_i)^2} \geqslant 0. \tag{2.72}$$

Знак равенства в (2.72) имеет место только в том случае, если случайная величина X_i в действительности фиксирована, что соответствует предельному случаю абсолютной температуры, равной нулю.

В обобщенном каноническом ансамбле случайная энтропийная функция по определению равна

$$s(x_i, \pi_i, x_\lambda) = k\left[\Phi_{x\lambda}(\pi_i) + \sum_i \pi_i x_i\right], \tag{2.73}$$

а ее среднее значение — энтропия — задается выражением

$$\bar{s} = s(\bar{x}_i, \pi_i, x_\lambda) = k\left(\Phi - \sum_i \pi_i \frac{\partial \Phi}{\partial \pi_i}\right) = k\left(\Phi + \sum_i \pi_i x_i\right). \tag{2.74}$$

Область изменения интенсивных параметров π_i ограничивается условием сходимости интеграла (2.69).

2.3.4. Термодинамическая теория измерения

А. Классификация термодинамических экспериментов [94, 95]. Исходя из классификации переменных канонической функции распределения, экспериментальные ситуации могут быть отнесены к одному из следующих трех типов:

1) исследование отклика x_i известной системы (X_λ), находящейся в равновесии с резервуаром $R(\pi_i)$ с заданными параметрами π_i $(X_\lambda, \pi_i \to x_i)$;

2) определение свойств (интенсивных параметров) π_i неизвестного окружения путем измерения отклика x_i известной системы, находящейся в равновесии с окружением $(X_\lambda, x_i \to \to \pi_i)$;

3) определение природы неизвестной системы (X_λ) по ее отклику x_i при равновесии с известным окружением $R(\pi_i)$ $(x_i; \pi_i \to X_\lambda)$.

В первом случае фиксированные параметры X_λ и интенсивные параметры резервуара π_i определяют функцию распределения свободных параметров системы X_i и через нее канонические средние значения $\bar{x}_i$ и высшие моменты случайных величин X_i. В СТР детерминистическая связь между экстенсивными переменными системы и интенсивными переменными окружения, которая существует в МТР (т. е. принцип термостатического детерминизма), заменяется на более слабую статистическую связь между системой и средой. Измере-

ние $\tilde{x}_i$ как функции π_i позволяет определить уравнение состояния и фундаментальное уравнение МТР.

При экспериментах второго типа решается обратная задача: по результатам измерения значений x_i оцениваются параметры резервуара π_i. Эта постановка задачи соответствует оценке параметров семейства функций распределения в математической статистике. Для ее решения используется метод максимального правдоподобия. Полученные результаты могут быть применены (разд. 2.4) для развития статистической термостатики изолированных конечных систем.

Ситуации третьего типа обычно имеют отношение к химическому анализу системы и выходят за рамки классической термодинамики.

Б. Измерение интенсивных величин как задача на оценку параметров. Для анализа задачи измерения температуры β^{-1} резервуара $R(\beta)$ рассмотрим конечную систему — термометр, который сначала приводится в равновесие с термостатом $R(\beta)$ с неизвестной температурой, а затем отделяется от него для измерения энергии u. Следующий шаг состоит в оценке значения β на основе знания u. Очевидно, что информация, которой мы располагаем, не является достаточной, поскольку u — результат измерения случайной величины (энергии U), причем, вообще говоря, не известно, совпадает ли U с $\bar{u}$. Постулат ($\Pi_{Б3}$) исключает возможность того, чтобы система сохраняла больше информации о температуре резервуара, чем ее содержится в измерении энергии.

В общем случае измерение множества мгновенных значений x_i свободных переменных X_i системы, находящейся в равновесии с обобщенным резервуаром $R(\pi_i)$, считается определением одного члена обобщенного канонического ансамбля. Тогда вероятность нахождения данного множества измеренных значений x_i определяется обобщенной канонической функцией распределения (2.68). Обратно, если рассматривать $d\mathfrak{F}$ как функцию π_i при измеренных (фиксированных) значениях x_i свободных переменных X_i (и, конечно, фиксированных X_λ), то $d\mathfrak{F}(\pi_i)$ можно интерпретировать как функцию правдоподобия, что соответствует определению этого понятия в математической статистике. Точка $\pi_i = \hat{\pi}_i$, в которой функция $d\mathfrak{F}(\pi_i)$ достигает максимума по параметрам π_i, дает максимально правдоподобную оценку $\hat{\pi}_i$ для интенсивных параметров π_i при заданных значениях x_i.

Поскольку $d\mathfrak{F}(\pi_i)$ является аналитической положительной функцией при произвольных наблюдаемых значениях x_i переменных X_i, для получения оценки по методу максимального правдоподобия можно определить ее логарифм

$$\ln d\mathfrak{F}(x_i, \pi_i) = \ln dG(x_i) - s(x_i, \pi_i)/k. \qquad (2.75)$$

Здесь $s(x_i, \pi_i)$ — случайная энтропийная функция (2.73); зависимость от x_λ в соотношении (2.75) для краткости опущена. Очевидно, что нахождение максимума $\ln d\mathfrak{F}$ по π_i при постоянных x_i эквивалентно нахождению минимума $s(x_i, \pi_i)$ при тех же условиях. Таким образом, получаем уравнение

$$k^{-1}\frac{\partial}{\partial\pi_i}s(x_i, \pi_i)\bigg|_{\pi_i=\hat{\pi}_i} = \left(\frac{\partial\Phi(\pi_i)}{\partial\pi_i}\right)_{\pi_i=\hat{\pi}_i} + x_i = 0, \tag{2.76}$$

причем достижение искомого экстремума обеспечивается положительной полуопределенностью ковариационной матрицы (2.71):

$$k^{-1}\frac{\partial^2 s}{\partial\pi_i\,\partial\pi_k} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial\pi_i\,\partial\pi_k} = \Phi_{ik}. \tag{2.77}$$

Уравнение (2.76) может быть записано в виде

$$\bar{x}_i(\hat{\pi}_i) = x_i. \tag{2.78}$$

Следовательно, наиболее правдоподобные значения $\hat{\pi}_i$ интенсивных параметров π_i определяются условием равенства эмпирических значений величин x_i каноническим средним величинам, вычисленным при некоторых $\pi_i(=\hat{\pi}_i)$. Другими словами, выбираются те параметры $\pi_i = \hat{\pi}_i$ канонической функции распределения, которые порождают средние значения $\bar{x}_i(\hat{\pi}_i)$, равные измеренным. Как следует из приведенного вывода, такой выбор дает максимум вероятности события, заключающегося в том, что переменные X_i имеют значения, совпадающие с действительно измеренными.

2.4. Обобщение понятий энтропии и температуры

2.4.1. Определения температуры и энтропии изолированных систем

В каноническом ансамбле температура является параметром распределения Гиббса, поэтому она не определена для изолированных систем с фиксированной энергией. Различные определения, которые предлагались для обобщения понятия температуры на случай изолированных систем, согласуются между собой только для очень больших систем, точнее в термодинамическом пределе (разд. 2.2). Для малых систем понятие температуры математически определено неоднозначно, а с физической точки зрения оно бессмысленно.

Мандельбро [71] показал, что температуру изолированной системы можно рассматривать как статистическую оценку параметра предполагаемого канонического распределения, из которого данная система считается выделенной. Эта интерпретация объясняет природу неоднозначности определения

температуры и соответствует реальной экспериментальной практике.

Рассмотрим изолированную систему с энергией u, которая описывается структурной функцией $G(u)$ или статистическим интегралом $Z(\beta)$ (разд. 2.3). Существуют три классических определения понятий температуры и энтропии в этом случае [71, 72].

1. Определение Больцмана. Температура $T_Б = (k\beta_Б)^{-1}$, где $\beta_Б$ есть решение уравнения

$$\bar{u}(\beta_Б) \equiv -d \ln Z(\beta)/d\beta \,|_{\beta=\beta_Б} = u.$$

Соответственно энтропия имеет вид

$$S_Б = k\{\beta_Б u + \ln Z(\beta_Б)\} = \min_{\beta} k\{\beta u + \ln Z(\beta)\}.$$

2. Дифференциальные определения Гиббса (для дважды дифференцируемой структурной функции). Температура $T_{Гд} = (k\beta_{Гд})^{-1}$, где $\beta_{Гд}$ определяется выражением

$$\beta_{Гд} = \frac{d}{du} \ln\left[\frac{dG(u)}{du}\right],$$

а энтропия — выражением

$$S_{Гд} = k \ln\left[\frac{dG(u)}{du}\right].$$

3. Интегральные определения Гиббса (для дифференцируемой структурной функции). Температура $T_{Ги} = (k\beta_{Ги})^{-1}$, где $\beta_{Ги}$ имеет вид

$$\beta_{Ги} = \frac{d}{du} \ln G(u).$$

Энтропия определяется выражением

$$S_{Ги} = k \ln G(u).$$

Когда размеры равновесной системы неограниченно возрастают, приведенные выше три определения (как температуры, так и энтропии) в пределе совпадают. К этому вопросу мы вернемся ниже.

Определенная Больцманом температура совпадает с максимально правдоподобной оценкой $\beta = \hat{\beta}$ параметра предполагаемого канонического распределения, т. е. $\beta_Б = \hat{\beta}$. Для того чтобы показать это, воспользуемся формализмом статистической теории равновесия Тиссы и Куэя, который дает описание изолированных систем в терминах фиксированных экстенсивных величин x_i и наиболее правдоподобно оцененных интенсивных параметров $\hat{\pi}_i$ [95]. В этом формализме роль энтропии играет так называемая оценочная энтропия, которая определяется следующим образом (разд. 2.3):

$$\hat{s}(x_i) = \min_{(\pi_i)} s(x_i, \pi_i) = \min_{(\pi_i)} \left\{\ln Z(\pi_i) + \sum_i \pi_i x_i\right\}. \quad (2.79)$$

Здесь $s(x_i, \pi_i)$— случайная функция энтропии (2.73):

$$s(x_i, \pi_i) = k\left\{\ln Z(\pi_i) + \sum_i \pi_i x_i\right\}. \qquad (2.80)$$

Очевидно (при $x_1 = u$, $\pi_1 = \beta$), оценочная энтропия (2.79) совпадает с больцмановской энтропией: $S_Б(u) \equiv \hat{s}(u)$.

Согласно (2.76) и (2.77), задача на минимум в (2.79) имеет единственное решение $\pi_i = \hat{\pi}_i$, где $\hat{\pi}_i$ определяется из уравнения (2.78):

$$\bar{x}_i(\hat{\pi}_i) \equiv -\partial \ln Z(\pi_i)/\partial\pi_i \,|_{\pi_i = \hat{\pi}_i} = x_i. \qquad (2.81)$$

Отсюда видно (при $x_1 = u$, $\pi_1 = \beta$), что обратная больцмановская температура $\beta_Б$ является наиболее правдоподобной оценкой $\hat{\beta}$ для параметра предполагаемого канонического распределения, из которого система считается выделенной.

Сравнение определений (2.79) и (2.74) показывает, что, в то время как каноническая энтропия $\bar{s} = s(\bar{x}_i, \pi_i)$ получается из случайной энтропийной функции $s(x_i, \pi_i)$ путем усреднения по x_i при фнксированных π_i, оценочная энтропия $\hat{s} = s(x_i, \hat{\pi}_i)$ получается из той же функции в результате минимизации по π_i при фиксированных x_i. Поскольку

$$\hat{s}(x_i) \equiv s(x_i, \hat{\pi}_i) = k\left[\Phi(\hat{\pi}_i) + \sum_i \hat{\pi}_i x_i\right], \quad \Phi(\pi_i) \equiv \ln Z(\pi_i), \qquad (2.82)$$

с помощью (2.81) устанавливаем, что между двумя функциями существует равенство

$$\bar{s}(\hat{\pi}_i) \equiv s(\bar{x}_i(\hat{\pi}_i), (\hat{\pi}_i) = s(x_i, \hat{\pi}_i(x_i)) \equiv \hat{s}(x_i), \qquad (2.83)$$

В работе [95] показано, что уравнение

$$\hat{s} = \hat{s}(x_i) \qquad (2.84)$$

можно рассматривать как фундаментальное уравнение системы, которое обладает всеми необходимыми свойствами, постулированными в МТР (разд. 1.6). Действительно, из (2.81) и (2.82) получаем

$$k^{-1}\frac{\partial \hat{s}}{\partial x_i} = \hat{\pi}_i + \sum_k \frac{\partial \hat{\pi}_k}{\partial x_i}\left[x_k + \frac{\partial \Phi(\hat{\pi}_k)}{\partial \pi_k}\right] = \hat{\pi}_i. \qquad (2.85)$$

В частности, полагая $\hat{T} = (k\hat{\pi}_1)^{-1}$ и $dx_i = 0$, $i \neq 1$, для $x_1 = u$ и $\pi_1 = (kT)^{-1}$, получаем

$$d\hat{s} = du/\hat{T}, \qquad (2.86)$$

т. е. величины $\hat{s}$ и $\hat{T}$ обладают основными свойствами термодинамической энтропии и температуры. Более того, уравнение (2.81) приводит к свойству максимума энтропии $\hat{s}$, которое постулировано в МТР (разд. 1.6 постулат ($П_{Б1}$)) для макроскопической энтропии S. Предположим, что существуют

две изолированные системы (x') и (x''). Оценочная энтропия составной системы, рассматриваемой как их формальное объединение, равна

$$k^{-1}(\hat{s}'+\hat{s}'')=\min_{\pi_i'}\left\{\Phi'(\pi_i')+\sum_i \pi_i' x_i'\right\}+\min_{\pi_i''}\left\{\Phi''(\pi_i'')+\sum_i \pi_i'' x_i''\right\}. \tag{2.87}$$

С другой стороны, если обе системы связаны обменом аддитивными инвариантами X_i, то $x_i=x_i'+x_i''$ и они должны иметь одинаковые π_i. В этом случае использование свойства аддитивности $\Phi=\Phi'+\Phi''$ (2.44) приводит к

$$k^{-1}\hat{s}=\min_{\pi_i}\left\{\Phi'(\pi_i)+\sum_i \pi_i x_i'+\Phi''(\pi_i)+\sum_i \pi_i x_i''\right\}. \tag{2.88}$$

Поскольку множество, на котором ищется минимум в правой части (2.88), получается с помощью наложения дополнительного ограничения $\pi_i'=\pi_i''$ на соответствующее множество в (2.87), то

$$\hat{s}\geqslant\hat{s}'+\hat{s}'', \tag{2.89}$$

причем знак равенства имеет место только при $\hat{\pi}_i'=\hat{\pi}_i''$.

Неравенство (2.89) тождественно принципу максимума энтропии в МТР. Оно справедливо и при разбиении простой системы на две подсистемы посредством адиабатической стенки. Уменьшение полной энтропии системы можно было бы получить, если бы подсистемы оказались в состояниях с $\hat{\pi}_i'\neq\hat{\pi}_i''$. Но вероятность такого события исчезающе мала при существенно отличающихся значениях $\hat{\pi}_i'$ и $\hat{\pi}_i''$ [95]. Последнее утверждение можно проверить на основе модельных оценок микроканонической функции распределения в случае макроскопических систем.

Физический смысл определенных Больцманом и Гиббсом аналогов температуры для изолированных систем состоит в следующем. Если изолированную систему с энергией u привести в контакт с тепловым резервуаром с температурой β^{-1}, средний обмен энергией между системой и резервуаром исчезает при $\beta=\beta_{\text{Б}}$, а наиболее вероятное значение обмена энергией равно нулю при $\beta=\beta_{\text{Гд}}$ [71].

Рассмотрим свойства гиббсовой дифференциальной температуры по отношению к условию теплового равновесия между двумя конечными системами. Допустим, что плотность $g(u)$ структурной функции $G(u)$ $(dG(u)=g(u)du)$ является дифференцируемой функцией энергии. Приведем в контакт две системы со структурными функциями $G'(u)$ и $G''(u)$, которые, будучи изолированными, имели энергии, равные соответственно u' и u''. Структурную функцию образовавшейся со-

ставной системы обозначим через $G(u)$. Тогда вероятность того, что первая подсистема имеет энергию $u=x$ (а вторая подсистема имеет энергию $u=u'+u''-x$), описывается плотностью микроканонической функции распределения (ср. с (2.52))

$$g'(x)\,g''(u'+u''-x)/g(u'+u''). \tag{2.90}$$

Наиболее вероятное значение энергии первой подсистемы определяется условием максимума вероятности (2.90) по переменной x:

$$g''(u'+u''-x)\frac{dg'(x)}{dx}-g'(x)\frac{dg''(u)}{du}\bigg|_{u=u'+u''-x}=0. \tag{2.91}$$

Следовательно, наиболее вероятная энергия первой подсистемы равна ее исходной энергии u' (соответственно наиболее вероятная энергия второй подсистемы равна u''), когда

$$\frac{d}{dx}\ln\frac{dG'(x)}{dx}\bigg|_{x=u'}=\frac{d}{dx}\ln\frac{dG''(x)}{dx}\bigg|_{x=u''}, \tag{2.92}$$

т. е. когда равны их дифференциальные температуры Гиббса: $T'_{\text{Гд}}=T''_{\text{Гд}}$.

Равенство температур Больцмана $T'_{\text{Б}}$ и $T''_{\text{В}}$ двух конечных систем Σ' и Σ'' в общем случае не выражает условия равенства нулю среднего обмена энергией между ними после их приведения в тепловой контакт. Это свойство может быть установлено только в специальном случае, когда системы построены из копий одной и той же элементарной подсистемы Σ_0. Пусть Σ' и Σ'' составлены соответственно из n' и n'' одинаковых подсистем Σ_0. В состоянии равновесия средняя энергия каждой из элементарных подсистем равна $u_0=(u'+u'')/(n'+n'')$, а средняя энергия подсистем Σ' и Σ'' равна соответственно $n'u_0$ и $n''u_0$. Условие равенства нулю среднего обмена энергией между Σ' и Σ'' требует, чтобы эти значения были равны соответственно начальным энергиям u' и u'', что эквивалентно условию $u'/n'=u''/n''$. С другой стороны, по построению имеем $Z'=Z_0^{n'}$ и $Z''=Z_0^{n''}$, где Z_0 — статистический интеграл системы Σ_0. Согласно определению температуры Больцмана,

$$\bar{u}'(\beta'_{\text{Б}})=n'\bar{u}_0(\beta'_{\text{Б}})=u',\quad \bar{u}''(\beta''_{\text{Б}})=n''\bar{u}_0(\beta''_{\text{Б}})=u'', \tag{2.93}$$

где $\bar{u}_0\beta)\equiv-\partial\ln Z_0(\beta)/d\beta$. Следовательно, в этом случае условие $u'/n'=u''/n''$ эквивалентно условию $\bar{u}_0(\beta'_{\text{Б}})=\bar{u}_0(\beta''_{\text{Б}})$, которое выражает равенство температур $T'_{\text{Б}}$ и $T''_{\text{Б}}$.

Нахождение структурной функции составной системы сводится к вычислению свертки структурных функций ее стати-

стически независимых компонент; в случае n компонент

$$dG(u)=\int\limits_{u_1}\ldots\int\limits_{u_{n-1}} dG^{(1)}(u_1)\ldots dG^{(n-1)}(u_{n-1})\,dG^{(n)}\left(u-\sum_{i=1}^{n-1}u_i\right). \tag{2.94}$$

В пределе идеального классического газа в качестве независимых компонент могут быть выбраны отдельные молекулы [26]. В квантовом случае динамическая независимость компонент не является достаточной (а также необходимой) для их статистической независимости, поэтому в качестве компонент выбирают не частицы, а одночастичные квантовые состояния.

Когда система состоит из очень большого числа статистически независимых компонент $n \gg 1$, с помощью центральной предельной теоремы можно показать, что дифференциальная каноническая функция распределения $d\mathfrak{F}(u|\beta)$ асимптотически стремится к гауссову распределению [26]:

$$d\mathfrak{F}(u\,|\,\beta)\simeq\frac{du}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\exp\{-(u-\bar{u})^2/2\sigma^2\},\qquad \sigma^2\equiv\overline{(u-\bar{u})^2}. \tag{2.95}$$

В общем случае выражение (2.95) дает удовлетворительную аппроксимацию в окрестности максимума канонического распределения. Исходя из уравнения (см. (2.46) и (2.65))

$$\ln dG(u)=s(u,\,\beta)/k+\ln d\mathfrak{F}(u\,|\,\beta), \tag{2.96}$$

теперь можно получить приближенное выражение для дифференциала структурной функции

$$\ln dG(u)\simeq s(u,\,\beta)/k+\ln\left(du/\sqrt{2\pi}\sigma\right)-(u-\bar{u})^2/2\sigma^2. \tag{2.97}$$

Поскольку для нормальных термодинамических систем $\bar{u}\sim n$, $\sigma^2\sim n$, $\bar{s}\sim n$, из (2.97) при $u=\bar{u}$ получаем, что дифференциальная энтропия Гиббса $S_{\text{Гд}}$ и энтропия Больцмана быстро сходятся друг к другу (в относительных единицах):

$$S_{\text{Гд}}(\bar{u})=S_{\text{Б}}(\bar{u})\,[1+O(\ln n/n)]. \tag{2.98}$$

Из асимптотического равенства (2.97) видно, что при фиксированном интервале Δu можно дать альтернативное определение энтропии Гиббса:

$$S_{\text{Г}}(u)=k\ln\Delta G(u), \tag{2.99}$$

которое является «промежуточным» по отношению к определениям $S_{\text{Гд}}$ и $S_{\text{Ги}}$. Ширина энергетического слоя Δu в этом определении асимптотически несущественна.

На основе соотношения (2.99) структурную функцию $dG(u)$ иногда называют термодинамической вероятностью, а

энтропию определяют как логарифм этой вероятности. Строго говоря, интерпретация dG как вероятности лишена необходимых для этого оснований [95]. Связь между энтропией и вероятностью для данного флуктуационного состояния, например состояния, в котором энергия одной из двух подсистем изолированной составной системы принимает значение u', можно установить, подставляя (2.99) в выражение для соответствующей микроскопической вероятности

$$d\mathcal{F}(u' \mid u) = dG'(u')\, dG''(u - u')/dG(u), \qquad (2.100)$$

откуда получаем

$$d\mathcal{F}(u' \mid u) = \exp\{k^{-1}[S'_\Gamma(u') + S''_\Gamma(u - u') - S_\Gamma(u)]\}. \qquad (2.101)$$

Последнее соотношение является отправной точкой развития теории флуктуаций Эйнштейна (разд. 2.2).

2.4.2. Обобщение понятия энтропии на неравновесные системы

Следуя методу Тиссы [95], рассмотрим систему, природа которой задана структурной функцией $G(u, x)$ или множеством ее микросостояний. Если система не находится в равновесии, то она в принципе может допускать описание с помощью ансамбля, который отличается от канонического. Предположим, что, согласно соответствующей функции распределения, вероятность микросостояния i равна ϕ_i, причем $\{\phi_i\}$ удовлетворяет условию нормировки $\sum_i \phi_i = 1$. Обычно энтропия, связанная с функцией распределения ϕ (энтропия есть свойство ансамбля), определяется как (ср. с (2.67))

$$S^{(\phi)} = -k \sum_i \phi_i \ln \phi_i. \qquad (2.102)$$

С помощью метода множителей Лагранжа легко показать, что среди всех нормированных распределений с одной и той же средней энергией максимум энтропии достигается только при каноническом распределении, т. е.

$$S^{(\phi)} \leqslant \bar{s} = k(\Phi + \beta\bar{u}). \qquad (2.103)$$

Этот факт может быть использован как основа для прямого метода вывода канонического распределения [61].

Вопреки известной аналогии между (2.103) и принципом максимума энтропии в МТР (разд. 1.6), существенным здесь является различие множеств состояний сравнения — в термостатике неканонические функции распределения ϕ неопределимы даже как виртуальные состояния [95].

Следуя Джейнсу [61], энтропия (2.102) интерпретируется как количественная мера неопределенности информации, которая содержится в функции распределения ϕ. Устанавливая формальную связь между теорией информации и статистической механикой, Джейнс показал, как из результатов Шеннона можно вывести распределение Гиббса. Шеннон [28] доказал, что информационная энтропия однозначно определима (с точностью до постоянного множителя) при условиях непрерывности и аддитивности (см. также [27]). Информационную (или шенноновскую) энтропию можно использовать как основу для построения равновесной статистической механики [24] и ее обобщения на неравновесные состояния и процессы [13]. При этом принцип максимальности энтропии интерпретируется как принцип максимальной достоверности информации, содержащейся в функции распределения [13, гл. 1, п. 4]. Преимущество этого метода состоит в простоте и единстве подхода к равновесным и неравновесным состояниям. В качестве одного из его недостатков можно указать на некоторый субъективизм, который вносится в толкование энтропии.

Ввиду фундаментального значения понятия энтропии для статистической термодинамики вопросу ее максимально общего определения уделяется значительное внимание. Энтропия вводится для распределения вероятностей, заданного на σ-конечном пространстве с мерой $(\Omega, \mathfrak{A}, m)$ и абсолютно непрерывного по отношению к мере m. Такое распределение вероятностей ν имеет почти однозначную по m плотность распределения $f = d\nu/dm$ [1]). Пусть $\mathrm{S}(m)$— множество всех m-непрерывных вероятностных распределений на измеримом пространстве $(\Omega, \mathfrak{A})$, для которых функция $f \ln f$ является m-интегрируемой. Тогда функционал $S(\cdot|n)$: $\mathrm{S}(m) \to \overline{\mathrm{R}}$, определенный как (ср. с (2.66), (2.67))

$$S(\nu|m) = -c \int\limits_{\Omega} dm \left(\frac{d\nu}{dm} \ln \frac{d\nu}{dm} \right), \quad c > 0, \qquad (2.104)$$

называется обобщенной энтропией Больцмана — Гиббса — Шеннона для распределения вероятностей ν по отношению к мере m [84]. Пространство Ω интерпретируется как пространство состояний физической системы, а вероятностная мера m представляет собой своеобразный «объем» событий на σ-алгебре $\mathfrak{A}$ подмножеств Ω; энтропия (2.104) служит мерой дисперсии («размазывания», информационного дефицита) распределения вероятностей ν по отношению к исходной мере m.

Для того чтобы избежать концептуальных трудностей, ко-

[1]) Теорема Радона — Никодима. — *Прим. перев.*

торые возникают при чисто информационном толковании энтропии, Тисса и Куэй [95] предложили для величин

$$S = -\sum_i f_i \ln f_i, \quad S = -\int dF(u) \ln\left[\frac{dF(u)}{dG(u)}\right] \qquad (2.105)$$

принять новый термин «дисперсность распределения», отличающийся от термина «дисперсия случайной величины». Так, например, при равномерном распределении энергии по g вырожденным состояниям ее дисперсия равна нулю, тогда как дисперсность распределения равна $\ln g$.

В поддержку этого предложения приводятся три типичные ситуации, в которых дисперсность распределения принимает соответственно характер энтропии, информации и статистической неопределенности [95].

(1) Первый случай соответствует эргодической системе, определяемой совокупностью инвариантных фиксированных переменных, которая находится в термодинамическом равновесии. Система непрерывно совершает переходы между состояниями, определяемыми свободными (флуктуирующими) переменными. Здесь дисперсность функции распределения по промежуточным состояниям имеет стандартный термодинамический смысл энтропии. Этот смысл обусловливается эргодичностью микроскопической динамики. Свойства системы вычисляются путем усреднения по свободным переменным не из-за отсутствия точной информации о ее состоянии, а, напротив, благодаря тому, что известно ее действительное поведение, которое является средним по этим промежуточным состояниям.

(2) Распределение молекул, которые принадлежат конечному числу классов изомеров или другим хорошо определенным вариантам, описывается с помощью функции распределения по фиксированным переменным, которые различают отдельные классы. Эти распределения не эргодичны; их дисперсность дает количественную меру полидисперсии материала в смысле, который используется в химии полимеров.

Если выделить в качестве подансамбля молекулы одного класса, т. е. те, которые имеют один и тот же набор фиксированных переменных, дисперсность соответствующей функции распределения будет равна нулю. Разность дисперсности исходной и новой функции распределения можно рассматривать как меру информации, которая содержится в выборе данного подансамбля. Если рассматривать молекулу ДНК, ее «полидисперсность» является мерой сохраняемой генетической информации.

Наряду с рассмотренным распределением молекул по классам, разумеется, существует и распределение по микро-

состояниям, через которые молекулы проходят при своем тепловом движении. Дисперсность этого последнего распределения и является термодинамической энтропией; она полностью отличается от меры, соответствующей степени организации, или количеству информации, сохраняемому в макромолекуле.

(3) Ситуации третьего типа реализуются для систем в метастабильном неравновесном состоянии, таком, как состояние стекла, которое характеризуется огромным числом квазификсированных переменных, распределенных случайным образом. Время релаксации квазификсированных переменных (например, положений центров и ориентаций основных структурных полиэдров стекла) неизмеримо больше характерных времен перехода между микросостояниями, определенными свободными параметрами. В этом случае в принципе можно ввести виртуальный ансамбль стекла, описываемый функцией распределения по квазификсированным переменным. Последние считаются случайными величинами, принимающими континуум значений. Дисперсность этой функции распределения является мерой незнания точной идентификации системы по квазификсированным переменным. Энтропия в этом случае определяется другой величиной, а именно дисперсностью функции распределения по свободным переменным.

2.5. Линейная неравновесная теория Онсагера

Термодинамическая теория флуктуаций рассматривает два класса проблем: 1) распределение значений флуктуирующих величин в статистическом ансамбле в фиксированный момент времени (теория флуктуаций, не зависящих от времени, разд. 2.2 и 2.3), 2) эволюция значений флуктуирующих величин одной и той же системы во времени, усредненная по всем системам ансамбля (теория флуктуаций, зависящих от времени).

Если два состояния термодинамической системы разделены достаточно большим интервалом времени τ, они становятся статистически независимыми (система «забывает» начальное состояние), но между двумя близкими по времени состояниями существует определенная статистическая корреляция. Зависящие от времени корреляции между флуктуирующими термодинамическими параметрами играют основную роль в теории необратимых процессов. Вопрос об их вычислении является центральной проблемой теории, но феноменологическая термодинамика не располагает средствами для его решения.

Исторически первый общий и плодотворный подход к термодинамической временнóй теории флуктуаций был предло-

жен Онсагером в 1931 г. [85] и позднее развит Онсагером и Махлупом [86]. Основная идея этого подхода состоит в том, что именно феноменологические законы неравновесных процессов определяют среднее поведение корреляций между флуктуирующими параметрами в разные моменты времени. Используя принцип микроскопической обратимости, Онсагер [85] установил первые общие соотношения в термодинамике необратимых процессов, которые получили название соотношений взаимности.

Известно, что для макроскопических процессов переноса, протекающих независимо, при определенных условиях (для не очень больших градиентов, разд. 2.1) справедливы линейные соотношения между потоком и порождающей его термодинамической силой. Например, для переноса электрического заряда имеет место закон Ома

$$\mathrm{J}_e = -\sigma\nabla\varphi, \tag{2.106}$$

а для переноса тепла — закон Фурье

$$\mathrm{J}_q = -\varkappa\nabla T. \tag{2.107}$$

Здесь J_e — электрический ток, протекающий в среде, которая имеет удельную проводимость σ, под воздействием электрического поля с потенциалом $\varphi = \varphi(r)$; J_q — поток тепла; $\varkappa$ — коэффициент теплопроводности и $T = T(r)$ — неоднородное поле температуры.

Явления, при которых наблюдается взаимодействие между одновременно протекающими процессами переноса, изучаются давно: например, термоэлектрический эффект, возникающий при одновременном протекании электрического тока и тепла, был исследован Кельвином еще в 1854 г. В этом случае линейные феноменологические уравнения (2.106), (2.107) приимают вид

$$\mathrm{J}_1 = L_{11}\mathrm{X}_1 + L_{12}\mathrm{X}_2, \quad \mathrm{J}_2 = L_{21}\mathrm{X}_1 + L_{22}\mathrm{X}_2, \tag{2.108}$$

где через J_1, J_2 обозначены макроскопические потоки J_e, J_q, а через X_1, X_2 — соответствующие термодинамические силы, пропорциональные $\nabla\varphi$ и ∇T; феноменологические коэффициенты L_{12} и L_{21} описывают перекрестный термоэлектрический эффект. Используя термодинамические аргументы и некоторые дополнительные допущения, Кельвин установил первое соотношение взаимности

$$L_{12} = L_{21}, \tag{2.109}$$

которое было затем подтверждено экспериментальным путем.

Аналогичные соотношения взаимности установлены и в теории процессов переноса в электролитах Гельмгольца (1876 г.); при одновременном протекании теплового и диффу·

зионного потока (эффекты Соре и Дюфура) они получены Истманом (1926 г.). Из-за неполноты приводимых аргументов эти ранние выводы соотношений взаимности Онсагер характеризовал как квазитермодинамические.

Теория, развитая Онсагером [85], является общей и не ссылается на конкретный механизм явлений переноса. Основные положения, на которых она основывается, следующие: 1) принцип микроскопической обратимости; 2) теория равновесных флуктуаций; 3) постулат о связи между спонтанными флуктуациями и необратимыми процессами переноса; 4) линейные феноменологические уравнения переноса.

1. Принцип микроскопической обратимости является следствием инвариантности уравнений микроскопической динамики как классической, так и квантовой по отношению к инверсии времени $t \to -t$[1]). В рассматриваемом контексте это означает, что если α_1 и α_2 — термодинамические параметры, которые являются функциями координат микрочастиц (молекул, атомов и т. д.) и четными функциями их импульсов, то условная вероятность события $\alpha_2(\tau) = \alpha_2'$ при условии $\alpha_1(0) = \alpha_1'$ равна условной вероятности события $\alpha_1(\tau) = \alpha_1'$ при условии $\alpha_2(0) = \alpha_2'$ (так называемый принцип детального равновесия, см., например, [10]). В случае стационарного ансамбля, т. е. ансамбля с функцией распределения вероятностей, которая не зависит явным образом от времени, отсюда следует равенство соответствующих корреляционных функций

$$\overline{\alpha_1(t)\alpha_2(t+\tau)} = \overline{\alpha_2(t-\tau)\alpha_1(t)} = \overline{\alpha_2(t)\alpha_1(t+\tau)}. \quad (2.110)$$

Величины (2.110) зависят только от разности времен; для них вводится обозначение

$$A_{ij}(\tau) = \overline{\alpha_i(t)\alpha_j(t+\tau)}. \quad (2.111)$$

Аналогичные рассуждения, проведенные для термодинамических параметров β_i, которые являются нечетными функциями импульсов микрочастиц, приводят к соотношениям [42, 56]

$$\begin{aligned} \overline{\alpha_1(t)\beta_2(t+\tau)} &= -\overline{\alpha_1(t+\tau)\beta_2(t)}, \\ \overline{\beta_1(t)\beta_2(t+\tau)} &= \overline{\beta_1(t+\tau)\beta_2(t)}. \end{aligned} \quad (2.112)$$

2. Термодинамическая теория равновесных флуктуаций, которая изучает свойства случайных отклонений термодинамических параметров от средних по ансамблю значений в

---

[1]) Предполагается отсутствие кориолисовых сил и магнитных полей. При наличии внешнего магнитного поля **H** полной операцией симметрии является $t \to -t$, $\mathbf{H} \to -\mathbf{H}$.

один и тот же момент времени, рассматривается в разд. 2.2 и 2.3. Исторически она берет свое начало от эйнштейновской интерпретации принципа Больцмана о связи между энтропией и термодинамической вероятностью (разд. 2.4). Расширение области применимости определения энтропии на известный класс неравновесных состояний позволяет получить функцию распределения флуктуаций.

Энтропия играет роль термодинамического потенциала в случае изолированной системы. Строгий подход, основанный на статистических ансамблях Гиббса (разд. 2.4), показывает, что однозначный термодинамический смысл понятию энтропии изолированной системы можно придать только при наличии большого числа статистически независимых компонент (степеней свободы). Полученная при этом условии связь (2.99) между энтропией и структурной флуктуацией позволяет обосновать теорию Эйнштейна для случая термодинамических систем в состоянии ограниченного равновесия, т. е. для систем, разделенных ограничивающими стенками (разд. 1.6) на макроскопические подсистемы, каждая из которых находится в своем равновесном состоянии. Эта возможность иллюстрируется выражением (2.101):

$$d\mathcal{F}(U'\,|\,U) \simeq \exp\{[S'(U') + S''(U'') - S(U' + U'')]/k\}, \tag{2.113}$$

которое описывает вероятность состояния двух (равновесных) подсистем одной изолированной составной системы, имеющих энергии U' и U'' $(U' + U'' = U = \text{const})$. Если рассматриваемое состояние достаточно мало отличается от состояния равновесия без соответствующего ограничения, т. е. когда $U' = U'_0$, $U'' = U''_0$ $(U'_0 + U''_0 = U)$ и $S(U) = S'(U'_0) + S''(U''_0)$, то распределение вероятности будет гауссовым, так как

$$\Delta S \equiv S'(U') + S''(U'') - S(U) \approx -\frac{1}{2} g\alpha^2, \tag{2.114}$$

где

$$g = -\left.\frac{\partial^2 S'}{\partial U^2}\right|_{U=U'_0} - \left.\frac{\partial^2 S''}{\partial U^2}\right|_{U=U''_0} > 0. \tag{2.115}$$

В выражении (2.114) параметр

$$\alpha = U' - U'_0 = -(U'' - U''_0) \tag{2.116}$$

описывает отклонение от полного (без ограничений) равновесия, а неравенство в (2.115) является следствием фундаментального свойства вогнутости энтропии (разд. 1.5 и 1.6).

По определению термодинамическая сила равна

$$\mathbf{X} \equiv \frac{\partial(\Delta S)}{\partial\alpha} = \left.\frac{\partial S'}{\partial U}\right|_{U=U'_0} - \left.\frac{\partial S''}{\partial U}\right|_{U=U''_0} = \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \cong \frac{\Delta T}{T^2}. \tag{2.117}$$

При снятии ограничения она вызывает необратимый процесс выравнивания температур и установления полного равновесия в системе.

Представленный термостатический формализм [92] применим к действительным неравновесным состояниям термодинамической системы при условии, что характер ограниченного равновесия сохраняется, хотя и без реальных ограничивающих стенок (по существу, это условие квазилокального равновесия, разд. 2.1). Следовательно, если определить энтропию неравновесного (но локально-равновесного) состояния как сумму энтропий отдельных физически элементарных подсистем, вероятность этого состояния будет равна

$$W(\alpha) = C \exp\{-\Delta S(\alpha)/k\}, \quad \Delta S \equiv S(\alpha) - S(0). \qquad (2.118)$$

Здесь $\alpha = \{\alpha_1, \ldots, \alpha_n\}$ — совокупность экстенсивных локально-равновесных термодинамических параметров, значения которых для удобства отсчитываются от состояния полного равновесия ($\alpha = 0$); C — нормировочная постоянная. Выражение (2.118) справедливо, когда каждый параметр α_i характеризует квазиравновесную подсистему, содержащую большое число частиц.

В приведенных рассуждениях неявно предполагалось, что набор параметров α достаточен для полного описания термодинамического состояния системы. Если их число меньше, формула (2.118) остается в силе, причем $S(\alpha)$ соответствует максимальной энтропии, совместимой с заданными значениями параметров α.

Вероятность $W(\alpha)$ существенно отлична от нуля лишь при $\Delta S(\alpha) \lesssim k$. Принимая во внимание значение постоянной Больцмана $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К и макроскопическое значение энтропии $S(\alpha)$, получаем, что (вне области критических явлений) вероятность значительных флуктуационных отклонений от равновесия исчезающе мала. Для малых отклонений α

$$\Delta S(\alpha) = -\frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^{n} g_{ij} \alpha_i \alpha_j + \ldots, \qquad (2.119)$$

где

$$g_{ij} = -\left.\frac{\partial^2 S(\alpha)}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j}\right|_{\alpha=0}, \quad i, j = 1, \ldots, n, \qquad (2.120)$$

есть положительно определенная матрица. Ограничение квадратичными членами в разложении (2.119) означает, что мы ограничиваемся гауссовым распределением вероятностей для флуктуирующих величин.

Подставляя (2.119) в (2.118), получаем

$$W(\alpha) = C \exp\left\{ -k^{-1} \sum_{i,j=1}^{n} g_{ij}\alpha_i\alpha_j \right\}. \tag{2.121}$$

Распределение вероятностей (2.121) позволяет вычислить независящие от времени корреляционные функции

$$\overline{\alpha_i\alpha_j} = \int \ldots \int \prod_{k=1}^{n} d\alpha_k \alpha_i\alpha_j W(\alpha). \tag{2.122}$$

Удобнее находить не сами средние значения (2.122), а их линейные комбинации

$$\overline{\alpha_i X_j} = -\sum_{k=1}^{n} g_{jk}\overline{\alpha_i\alpha_j}, \tag{2.123}$$

где величины

$$X_j \equiv \frac{\partial(\Delta S)}{\partial\alpha_j} = -\sum_{k=1}^{n} g_{jk}\alpha_k, \quad j = 1, \ldots, n, \tag{2.124}$$

по определению представляют собой термодинамические силы, сопряженные соответствующим параметрам α_j:

$$\overline{\alpha_i X_j} \equiv \int \ldots \int \prod_{k=1}^{n} d\alpha_k \alpha_i X_j W(\alpha) = k \int \ldots \int \prod_{k=1}^{n} d\alpha_k \alpha_i \frac{\partial \ln W(\alpha)}{\partial\alpha_j} W(\alpha) =$$

$$= k \int \ldots \int \prod_{k \neq j} d\alpha_k \int d\alpha_j \alpha_i \frac{\partial W(\alpha)}{\partial\alpha_j} = -k\delta_{ij}. \tag{2.125}$$

Полученный результат будет использован при определении зависящих от времени корреляционных функций (2.111).

3. Постулат о связи между спонтанными флуктуациями и необратимыми процессами может быть сформулирован следующим образом [86]: «среднее затухание (регрессия) флуктуаций из данного неравновесного состояния подчиняется тем же законам, что и соответствующий необратимый процесс».

Под средним затуханием величины α_i из начального (неравновесного) состояния α' подразумевается среднее значение α_i в момент времени $t+\tau$ при условии, что $\alpha = \alpha'$ в момент времени t:

$$\langle\alpha_i, t+\tau \mid \alpha', t\rangle \equiv \int \ldots \int \prod_{k=1}^{n} d\alpha_k \alpha_i W_2(\alpha, t+\tau \mid \alpha', t). \tag{2.126}$$

Здесь $W_2(\alpha, t+\tau|\alpha', t)$ — условная вероятность того, что флуктуирующие переменные принимают значения $\alpha = \{\alpha_1, \ldots, \alpha_n\}$ в момент времени $t+\tau$ при условии, что они имели значения $\alpha' = \{\alpha'_1, \ldots, \alpha'_n\}$ в момент t. Если процесс

стационарный, т. е. инвариантный по отношению к трансляциям во времени, то эта вероятность не зависит явным образом от момента времени t, а только от разности времен:

$$W_2(\alpha, t+\tau \mid \alpha', t) = W_2(\alpha, \tau \mid \alpha'). \tag{2.127}$$

В этом случае условное среднее (2.126) будет обозначаться кратко через

$$\bar{\alpha}_i(\alpha', \tau) \equiv \langle \alpha_i, t+\tau \mid \alpha', t \rangle. \tag{2.128}$$

Зависящая от времени корреляционная функция (2.111) по определению равна

$$A_{ij}(\tau) \equiv \int \ldots \int \prod_k d\alpha'_k \alpha'_i W(\alpha') \int \ldots \int \prod_l d\alpha_l \alpha_j W_2(\alpha, \tau \mid \alpha'). \tag{2.129}$$

С помощью (2.126) и (2.128) ее можно записать в виде

$$A_{ij}(\tau) = \overline{\alpha_i \bar{\alpha}_j(\alpha', \tau)}. \tag{2.130}$$

Смысл изложенного постулата заключается в следующем утверждении: средняя эволюция не зависит от того, было ли начальное состояние достигнуто в результате спонтанной флуктуации или в результате искусственно созданных условий (снятие ограничений). Как подчеркивается в работе [86], из этого постулата вытекают весьма существенные следствия: гауссов стационарный случайный процесс оказывается и марковским случайным процессом, поскольку временнáя зависимость условных средних значений (2.126) описывается дифференциальными уравнениями первого порядка по времени, какими являются феноменологические уравнения. Этот же результат можно получить, если прямо постулировать, что система «не помнит», как она достигла данного состояния. Здесь уже существенным является то, что параметров α должно быть достаточно для однозначного определения термодинамического состояния.

Относительно параметризации системы посредством переменных α в оригинальной статье Онсагера [85] приведены следующие соображения. Наиболее вероятное неравновесное термодинамическое состояние Γ', которое имеет данные значения параметров $\alpha = \alpha'$, соответствует максимальной энтропии при наложенных ограничениях (т. е. занимает максимально допустимый объем в фазовом пространстве микросостояний). Поэтому если макроскопические переменные $\alpha = \{\alpha_1, \ldots, \alpha_n\}$ выбраны подходящим образом, то почти каждый раз, когда они принимают данные значения $\alpha = \alpha'$, система оказывается в термодинамическом состоянии Γ'. Тогда условное среднее (2.126) будет совпадать с функцией со-

стояния $\langle\alpha_i, t+\tau|\Gamma', t\rangle$, эволюция которой описывается законами неравновесных процессов, установленными на феноменологическом уровне. Со статистической точки зрения предсказания эмпирических законов действительны именно для усредненной эволюции необратимых процессов, начинающихся из одного и того же начального термодинамического состояния.

С другой стороны, ясно, что постулированная выше связь с феноменологическими законами эволюции может иметь место только для средних в гидродинамической пространственно-временной шкале флуктуаций.

На первый взгляд принятый постулат находится в явном противоречии с принципом микроскопической обратимости. Например, в простейшем случае одномерного уравнения теплопроводности феноменологическое уравнение для величины (2.128) имеет вид

$$\dot{\bar{\alpha}}(\alpha',\tau) = -\varkappa\bar{\alpha}(\alpha',\tau), \quad \varkappa > 0. \tag{2.131}$$

Поскольку по определению $\bar{\alpha}(\alpha', 0) = \alpha'$,

$$\bar{\alpha}(\alpha',\tau) = \alpha' e^{-\varkappa\tau}, \quad \tau \geqslant 0, \tag{2.132}$$

и автокорреляционная функция принимает вид

$$A(\tau) \equiv \langle\alpha\alpha(\tau)\rangle = \langle\alpha^2\rangle e^{-\varkappa\tau}, \quad \tau \geqslant 0. \tag{2.133}$$

Решения (2.132) и (2.133) имеют физический смысл только при $\tau \geqslant 0$; при $\tau < 0$ система была приготовлена в неравновесном состоянии (в состоянии ограниченного равновесия), с которого начинается необратимый процесс (при $\tau > 0$), возникающий после снятия ограничений в момент $\tau = 0$. Временну́ю эволюцию при $\tau < 0$ можно построить, используя принцип микроскопической обратимости. Согласно этому принципу (см. (2.110)), $\bar{\alpha}(\alpha',\tau)$ и $A(\tau)$ должны быть четными функциями времени, т. е.

$$\bar{\alpha}(\alpha',\tau) = \alpha' e^{-\varkappa|\tau|}, \quad A(\tau) = \langle\alpha^2\rangle e^{-\varkappa|\tau|}. \tag{2.134}$$

Возникающий при этом разрыв первых производных по времени для функций (2.134) указывает на известный факт, заключающийся в том, что макроскопические уравнения представляют усредненную в гидродинамическом временно́м масштабе микроскопическую картину. Поэтому они могут быть справедливы только для значений времени $|\tau| \gg \tau_m$ (разд. 2.1).

Более существенным представляется «парадокс», который можно сформулировать следующим образом: когда время растет от $-\infty$ до 0, в соответствии с (2.134) возникает растущая макроскопическая флуктуация. Это обстоятельство указывает на то, что требуется ответ на вопрос, почему макро-

скопические законы всегда предсказывают релаксацию неравновесных состояний и возрастание энтропии (второе начало термодинамики), тогда как из микроскопической динамики следует также возможность эволюции в обратном направлении, т. е. в направлении нарастания флуктуаций и убывания энтропии. В классических работах Смолуховского [21] указывается, что суждения об обратимости или необратимости данного процесса имеют вероятностный характер и связаны с точностью и продолжительностью наблюдения. Термодинамическое состояние не определяет однозначно микроскопическое состояние, а следовательно, и микроэволюцию системы: среди огромного множества микросостояний, совместимых с макроскопически заданным начальным состоянием, действительно есть такие, которые развиваются в направлении убывания энтропии. Если, однако, начальное состояние существенно отклоняется от равновесного, то с преобладающей вероятностью процесс будет направлен к достижению равновесия. В случае когда начальное состояние очень близко к равновесному (флуктуация очень мала), оба направления развития процесса приблизительно равновероятны.

Затронутый вопрос непосредственно связан с проблемой обоснования статистической механики, и его подробное обсуждение выходит за рамки настоящей книги. Подробный критический анализ этой трудной проблемы проведен Крыловым [16]; представление о трудностях и о средствах, предлагаемых для их преодоления, дает краткий обзор [105] [1]. Здесь мы ограничимся лишь замечанием, что верхняя граница времени наблюдения $\tau_{м}$, в течение которого справедливы феноменологические уравнения необратимых процессов, определяется теоремой возврата Пуанкаре. В соответствии с этой теоремой конечное движение всякой изолированной механической системы имеет квазипериодический характер с продолжительностью так называемых циклов Пуанкаре $\tau_{П}(x_0, \varepsilon, N)$, величина которых зависит от начального состояния x_0, точности ε возврата в это состояние и числа частиц системы N. Оценки, проведенные для некоторых простейших динамических систем, показывают, что $\tau_{П}$ быстро стремится к бесконечности при $N \to \infty$ [2].

Резюмируя, можно сказать, что статистический характер второго начала термодинамики не противоречит принципу микроскопической обратимости, если наблюдения начинаются

---

[1]) Мы рекомендуем также обратить внимание на приложение во втором томе книги [121*] и статью [124*]. — *Прим. перев.*

[2]) См., например, работы [125*, 126*], где даны оценки величины циклов Пуанкаре для различных конкретных моделей. — *Прим. перев.*

с начального неравновесного состояния и их продолжительность много меньше τ_{Π}. Статистический характер не противоречит также и возможности появления макроскопических флуктуационных состояний с меньшей энтропией. Феноменологические уравнения необратимых процессов не учитывают возможность появления флуктуаций в системе. Они совместимы с принципом микроскопической обратимости только в том случае, если принять, что средняя эволюция локально-равновесных флуктуаций отвечает следующей картине: в момент времени $\tau = \tau_0$ возникает неравновесное флуктуационное состояние с «произвольно» заданными значениями параметров α, затем оно начинает релаксировать к равновесию в соответствии с феноменологическими законами; эволюция флуктуации до этого момента $(\tau = \tau_0)$ определяется обращенным во времени ходом релаксации, которая имеет место после τ_0. Естественно, что это представление может быть справедливо только для крупномасштабных флуктуаций (разд. 2.1). Кроме того, оно предполагает быстрый спад вероятности флуктуаций с увеличением отклонения от равновесия.

4. Линейная связь между потоками J_i и термодинамическими силами X_j, которая задается феноменологическими уравнениями переноса[1])

$$\mathrm{J}_i = \sum_k L_{ik}\mathrm{X}_k, \quad i = 1, \ldots, n, \tag{2.135}$$

является существенной для теории Онсагера. Вопрос о том, справедлива она или нет при данных условиях, подлежит экспериментальной проверке и здесь обсуждаться не будет. Согласно мнению Николиса [83], которое содержится в его последнем обзоре (1979 г.), посвященном неравновесной термодинамике «в действии», линейная связь для процессов переноса является настолько общей, насколько и локальная формулировка неравновесной термодинамики. Положение в корне отличается при химических реакциях, когда линейность требует, чтобы химическое сродство было намного меньше тепловой энергии.

В первоначальной формулировке теории Онсагера делается одно значительно сужающее область ее применимости предположение: термодинамический поток должен выражаться в виде производной по времени от подходящего (усредненного по флуктуациям) параметра состояния, т. е.

$$\mathrm{J}_i = \dot{\bar{\alpha}}_i. \tag{2.136}$$

---

[1]) Для изотропных сред справедлив принцип Кюри, согласно которому процессы разной тензорной размерности не могут быть взаимосвязаны.

Определение (2.136) справедливо для дискретных систем и скалярных процессов, но оно не имеет необходимого для сплошных сред вида, соответствующего уравнению баланса величины α (разд. 4):

$$\rho\dot{\alpha} = -\operatorname{div} J_{\alpha}. \tag{2.137}$$

Здесь α — локальная термодинамическая величина, отнесенная к единице массы, ρ — локальная плотность массы, J_{α} — локальная плотность векторного потока величины α; в уравнении (2.137) предполагается (для простоты) отсутствие источника.

Обобщение теории Онсагера на векторные и тензорные процессы было проведено Казимиром [42] и де Гроотом и Мазуром [56] (см. также [10]).

Имея в виду указанные выше ограничения, приведем здесь доказательство соотношений взаимности для скалярных процессов. Отметим, что кинетическая энергия, связанная с макроскопическими потоками, не учитывается в теории. Это означает, что ее вклад должен быть пренебрежимо малым [86].

Согласно принципу микроскопической обратимости (2.110), зависящая от времени корреляционная функция удовлетворяет соотношению

$$A_{ij}(\tau) = A_{ji}(\tau), \tag{2.138}$$

которое с помощью (2.130) можно записать в виде

$$\overline{\alpha_i\bar{\alpha}_j(\alpha', \tau)} = \overline{\alpha_j\bar{\alpha}_i(\alpha', \tau)}. \tag{2.139}$$

Отсюда следует равенство

$$\frac{1}{\tau}\overline{\alpha_i(\bar{\alpha}_j(\alpha', \tau) - \bar{\alpha}_j(\alpha', 0))} = \frac{1}{\tau}\overline{\alpha_j(\bar{\alpha}_i(\alpha', \tau) - \alpha_i(\alpha', 0))}. \tag{2.140}$$

Переходя в выражении (2.140) к пределу при $\tau \to 0$ (но $\tau \gg \tau_m$!), получаем

$$\overline{\alpha_i\,\dot{\bar{\alpha}}_j(\alpha', 0)} = \overline{\alpha_j\dot{\bar{\alpha}}_i(\alpha', 0)}. \tag{2.141}$$

Согласно принятому постулату, величины $\dot{\bar{\alpha}}_j(\alpha', \tau)$ удовлетворяют уравнению (1.135), причем по определению

$$\dot{\bar{\alpha}}_j(\alpha', \tau) = J_j(\alpha', \tau) \tag{2.142}$$

представляет собой макроскопический поток, связанный с величиной α_j в момент времени τ при условии, что начальное состояние системы в момент $t = 0$ было $\alpha' = \{\alpha'_1, \ldots, \alpha'_n\}$. Из соотношений (2.141), (2.142) и (2.135) получаем

$$\sum_k L_{jk}\overline{\alpha_i X_k} = \sum_k L_{ik}\overline{\alpha_j X_k}, \tag{2.143}$$

где X_k — обобщенные термодинамические силы (2.124), а корреляционная функция относится к моменту времени $t = 0$. Следовательно, используя (2.125), получаем

$$L_{ji} = L_{ij}, \quad i, j = 1, \ldots, n. \tag{2.144}$$

Очевидно, что вывод этого соотношения существенным образом зависит от гауссова характера распределения флуктуирующих параметров (2.121) и линейности феноменологических уравнений (2.135) по отношению к флуктуирующим параметрам (т. е. L_{ik} не должны зависеть от α).

Соотношения взаимности (2.144) приводят к смешанным соотношениям вида

$$\frac{\partial J_i}{\partial X_j} = \frac{\partial J_j}{\partial X_i}, \tag{2.145}$$

которые играют существенную роль в теории явлений переноса аналогично соотношениям Максвелла (разд. 1.3) в классической термодинамике [83].

Скорость изменения энтропии, или так называемое производство энтропии, можно получить, дифференцируя тождество

$$\bar{S}(\alpha', \tau) \equiv -\frac{1}{2} \sum_{ij} g_{ij} \bar{\alpha}_i (\alpha', \tau) \bar{\alpha}_j (\alpha', \tau) \tag{2.146}$$

по времени τ. Используя определения (1.124) и (2.142), получаем

$$\dot{\bar{S}} = \sum_{ij} g_{ij} \dot{\bar{\alpha}}_i \bar{\alpha}_j = \sum_{ij} J_i X_j \equiv \sigma(\mathbf{J}, \mathbf{X}) \geqslant 0. \tag{2.147}$$

Если в это равенство подставить выражения для потоков из феноменологических уравнений (2.135), то получим квадратичную по силам форму

$$\dot{\bar{S}} = \sum_{ij} L_{ij} X_i X_j \equiv 2\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{X}) \geqslant 0. \tag{2.148}$$

В случае линейно-независимых потоков и сил система уравнений (2.135) допускает решение относительно X_k:

$$X_k = \sum_i R_{ik} J_i. \tag{2.149}$$

Подстановка решения (2.149) в (2.147) приводит к квадратичной по потокам форме

$$\dot{\bar{S}} = \sum_{ij} R_{ij} J_i J_j \equiv 2\Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J}). \tag{2.150}$$

Функция $\Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J})$ была введена Рэлеем (1873 г.) в связи с исследованием взаимного влияния сил трения; она называется диссипативной функцией.

Неотрицательная определенность квадратичных форм $\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{X})$ и $\Phi(\mathbf{J}, \mathbf{J})$ следует из второго начала термодинамики и накладывает соответствующие ограничения на коэффициенты матриц (L_{ij}) и (R_{ij}). Эти квадратичные формы играют роль потенциальных функций соответственно для потоков и термодинамических сил. Их спецификация эквивалентна заданию феноменологических уравнений (2.135) и (2.149).

Первый вариационный принцип для уравнений линейной неравновесной термодинамики — принцип наименьшего рассеяния энергии Рэлея — был сформулирован в общем виде Онсагером [85] и развит позднее Онсагером и Махлупом [86] (см. также [92]). Подробное обсуждение вариационных принципов содержится в книге Дьярмати [12]. Современное применение лагранжиана Онсагера — Махлупа в теории стационарных диффузионных процессов рассмотрено в работе [103].

Приближенный характер линейных эмпирических уравнений (2.135) стимулировал ряд исследователей к поиску нелинейных обобщений теории Онсагера. В этой связи представляет интерес работа Холмса и Мортимера [58], в которой эмпирические уравнения представляются в виде

$$\mathrm{J}_i = \sum_j L_{ij}\mathrm{X}_j + \sum_j \sum_k M_{ijk}\mathrm{X}_j\mathrm{X}_k + \sum_j \sum_k \sum_l N_{ijkl}\mathrm{X}_j\mathrm{X}_k\mathrm{X}_l. \tag{2.151}$$

При попытках удержать члены более высокого порядка в разложении энтропии (2.119) возникают два типа трудностей: во-первых, есть основания сомневаться в применимости теории флуктуаций Эйнштейна, если члены выше второго порядка играют существенную роль (разд. 2.2); во-вторых, удержание дополнительных членов делает невозможным явное вычисление корреляционных моментов. В работе [58] разложение энтропии проведено до членов четвертого порядка по α, но плотность вероятности аппроксимирована гауссовым распределением (2.121). Показано, что при известных условиях дисперсия σ^2 гауссова распределения играет роль малого параметра и корреляционные моменты имеют порядок

$$\overline{\alpha_1^{m_1} \ldots \alpha_r^{m_r}} = O(\sigma^m), \quad m = \sum_{i=1}^{r} m_i. \tag{2.152}$$

По степеням малого параметра σ^2 построена иерархия уравнений, которые обобщают соотношения Онсагера, а именно соотношения взаимности (2.144) следуют в этом случае из разложения с точностью до σ^2. Обобщенное соотношение Онсагера более высокого порядка имеет порядок σ^4 и приводит к линейным соотношениям между величинами L_{ik} и M_{ijk} в

(2.151); коэффициенты в этих соотношениях зависят от природы системы.

Полученные результаты в принципе отличаются от тех, которые получаются на основе чисто феноменологических, нестатистических соображений, ведущих к обобщенным соотношениям Онсагера, которые «устанавливают» в отдельности симметрию коэффициентов второго порядка (M_{ijk}), третьего порядка (N_{ijkl}) и т. д. Это обстоятельство вынудило Холмса и Мортимера [58] поддержать существующее мнение о том, что статистический подход, который использует принцип микроскопической обратимости, является существенным для вывода правильных соотношений взаимности.

2.6. Флуктуационно-диссипационная теорема

Теорема Онсагера, которую мы рассмотрели в разд. 2.5, раскрывает связь между корреляционными функциями флуктуирующих параметров в состоянии равновесия и линейными феноменологическими уравнениями необратимых процессов. Применение принципа микроскопической обратимости к временны́м корреляционным функциям приводит к соотношениям взаимности для феноменологических коэффициентов.

Еще одна связь между равновесной и неравновесной термодинамикой устанавливается с помощью так называемой флуктуационно-диссипационной теоремы. Она устанавливает связь между равновесными корреляционными функциями и диссипативной частью линейного отклика системы на внешние термодинамические силы. Интерпретация кинетических коэффициентов (коэффициентов пропорциональности между термодинамическими силами и потоками в линейной теории переноса) в качестве характеристик линейной реакции на малые возмущения раскрывает новую принципиальную возможность их априорного вычисления на основе временны́х корреляционных функций. Эта идея получила свое развитие и наиболее полную окончательную формулировку в широко известной теории Кубо [64]. Как показал Резибуа [88], выражения для коэффициентов переноса, которые получаются классическим методом кинетических уравнений для одночастичных функций распределения, полностью эквивалентны соответствующим результатам, полученным методом корреляционных функций.

Отметим, что микроскопическое вычисление корреляционных функций для конденсированных сред связано с большими математическими трудностями и даже в случае простейших систем для них можно получить только приближенное решение. В ряде случаев корреляционные функции могут быть определены экспериментальным путем, например

с помощью рассеяния частиц (или света) на локальных флуктуациях в системе [60].

Известным частным случаем флуктуационно-диссипационной теоремы является формула Найквиста (1928 г.), связывающая спектральную плотность шума в электрической цепи (т. е. тепловые флуктуации электродвижущей силы) с ее сопротивлением на данной частоте. Общая флуктуационно-диссипационная теорема в статистической механике была установлена первоначально только для одной флуктуирующей величины Калленом и Вельтоном [38] в 1951 г. Позднее она была обобщена на случай нескольких флуктуирующих величин Калленом и др. [40]. Аналог этой теоремы в макроскопической термодинамике был сформулирован и доказан Калленом и Грином [39] в 1952 г.

Для количественного описания меняющегося во времени воздействия на рассматриваемую термодинамическую систему Каллен и Грин вводят так называемый управляющий резервуар, который характеризуется зависящими от времени интенсивными параметрами $p_k(t)$, $k=1, \ldots, n$. Условие применимости квазистатического формализма требует, как обычно, чтобы время релаксации резервуара τ_R было намного меньше характерного времени изменения функций $p_k(t)$ (разд. 2.1). В общем случае мы можем записать

$$p_k(t)=p_k^0+\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega b_k(\omega) e^{i\omega t}, \quad k=1, \ldots, n, \tag{2.153}$$

где p_k^0 — постоянная составляющая соответствующего интенсивного параметра, а амплитуда $b_k(\omega)$ по условию обращается в нуль для частот $|\omega| \geqslant \omega_{\text{макс}}$, где $\omega_{\text{макс}} \ll \tau_R^{-1}$. Приведем рассматриваемую систему в контакт с управляющим резервуаром; тогда ее экстенсивные параметры x_k, сопряженные соответствующим p_k, становятся функциями времени. Как и в термостатике (разд. 2.3 и 1.6), резервуар считается термодинамической системой, которая бесконечно больше, чем рассматриваемая система, так что его интенсивные параметры имеют строго определенные значения $p_k(t)$; на них не сказывается изменение состояния конечных систем, находящихся в контакте с этим резервуаром. По определению $p_k(t)$ представляют собой внешние обобщенные термодинамические силы.

При низких частотах управляющих сил экстенсивные параметры системы изменяются квазистатически, что обеспечивает равенство интенсивных параметров системы и резервуара. Но при более высоких частотах реакция системы становится необратимой.

Мгновенные значения экстенсивных параметров рассматриваемой конечной системы в момент времени τ будем обозначать через $x_k(\tau)$:

$$x_k(\tau) = x_k^0 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\omega a_k(\omega) e^{i\omega\tau}, \quad k = 1, \ldots, n. \tag{2.154}$$

Здесь x_k^0 — среднее по ансамблю для величины x_k, которое получилось бы при постоянных внешних силах p_l^0, $l = 1, \ldots, n$. Для систем в состоянии устойчивого термодинамического равновесия амплитуда реакции $a_k(\omega)$ пропорциональна управляющим амплитудам $b_l(\omega)$, $l = 1, \ldots, n$, при достаточно малых значениях последних. Это дает основание характеризовать линейную реакцию системы матрицей обобщенной полной проводимости $Y_{kl}(\omega)$, $k, l = 1, \ldots, n$, которая определяется системой линейных уравнений

$$i\omega a_k(\omega) = \sum_{l=1}^{n} Y_{kl}(\omega) b_l(\omega), \quad k = 1, \ldots, n. \tag{2.155}$$

В случае одной управляемой переменной имеем

$$Y(\omega) = i\omega a(\omega)/b(\omega). \tag{2.156}$$

Так как реакция системы имеет конечную скорость, при постоянных во времени управляющих силах матрица полиой проводимости должна иметь вид

$$Y_{kl}(\omega) = i\omega y_{kl} + O(\omega^2), \quad k, l = 1, \ldots, n. \tag{2.157}$$

Коэффициенты y_{kl} в (2.157) можно определить, положив

$$b_l(\omega) = \sqrt{2\pi}\, \Delta p_l^0 \delta(\omega), \quad l = 1, \ldots, n. \tag{2.158}$$

Тогда

$$p_l(t) = p_l^0 + \Delta p_l^0, \quad l = 1, \ldots, n, \tag{2.159}$$

$$a_k(\omega) = \sqrt{2\pi} \sum_{l=1}^{n} \Delta p_l^0 \left(Y_{kl}(\omega)/i\omega\right) \delta(\omega), \quad k = 1, \ldots, n. \tag{2.160}$$

Реакция системы в соответствии с (2.154) и (2.157) будет равна

$$x_k(\tau) = x_k^0 + \sum_{l=1}^{n} \Delta p_l^0 y_{kl}, \quad k = 1, \ldots, n, \tag{2.161}$$

откуда находим

$$y_{kl} = \frac{\partial x_k^0}{\partial p_l^0}, \quad k, l = 1, \ldots, n. \tag{2.162}$$

Коэффициенты (2.162) образуют матрицу локально-равновесной обобщенной восприимчивости. Полученный результат

показывает, что при малых изменениях внешних сил в окрестности фиксированных значений p_l^0, $l=1, \ldots, n$, матрица полной проводимости

$$Y_{kl}(\omega)=i\omega\frac{\partial x_k^0}{\partial p_l^0}+O(\omega^2), \quad k,\ l=1, \ldots, n, \tag{2.163}$$

является функцией равновесного состояния системы, соответствующего заданным p^0. Зависящая от частоты обобщенная матрица восприимчивости по определению равна

$$\chi_{kl}(\omega)=Y_{kl}(\omega)/i\omega=\frac{\partial x_k^0}{\partial p_l^0}+O(\omega), \quad k,\ l=1, \ldots, n. \tag{2.164}$$

Принципиальное значение имеет то обстоятельство, что реакция системы

$$x_k(\tau)=x_k^0+\frac{1}{2\pi}\sum_{l=1}^{n}\int_{-\infty}^{\infty}dt\delta p_l(t)\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\chi_{kl}(\omega)\,e^{i\omega(\tau-t)}, \tag{2.165}$$

где

$$\delta p_l(t)\equiv p_l(t)-p_l^0, \tag{2.166}$$

не может содержать вклад от будущего изменения управляющих сил, т. е. $x_k(\tau)$ не должна зависеть от $\delta p_l(t)$ для значений времени $t>\tau$. Этот принцип причинности реакции определяет важные аналитические свойства обобщенной восприимчивости (соответственно обобщенной полной проводимости); функции $\chi_{kl}(\omega)$ $(Y_{kl}(\omega))$ аналитичны в нижней полуплоскости[1]) $\operatorname{Im}\omega<0$. Тогда

$$\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\chi_{kl}(\omega)\,e^{i\omega(\tau-t)}=0, \quad t>\tau,$$

$$x_k(\tau)=x_k^0+\frac{1}{2\pi}\sum_{l=1}^{n}\int_{-\infty}^{\tau}dt\delta p_l(t)\,\varkappa_{kl}(\tau-t). \tag{2.167}$$

Здесь

$$\varkappa_{kl}(\tau-t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}d\omega\chi_{kl}(\omega)\,e^{i\omega(\tau-t)} \tag{2.168}$$

— компоненты обобщенной матрицы реакции системы. Поскольку x_k и δp_l являются действительными величинами,

---

[1]) Аналитические свойства $\chi_{kl}(\omega)$ определяются принципом причинности в форме (2.167). То обстоятельство, что функцию $\chi_{kl}(\omega)$ можно аналитически продолжить в нижнюю или верхнюю полуплоскость ω, зависит от выбора знаков ω в прямом и обратном преобразовании Фурье.

действительной является и величина $\varkappa_{kl}$; следовательно, $\chi_{kl}(\omega)=\chi^*_{kl}(-\omega)$.

Обобщенная восприимчивость $\chi_{kl}(\omega)$, рассматриваемая как функция в комплексной полуплоскости $\operatorname{Im}\omega<0$, имеет действительную и мнимую части: $\operatorname{Re}\chi_{kl}(\omega)\equiv\chi'_{kl}(\omega)$, $\operatorname{Im}\chi_{kl}(\omega)\equiv\equiv\chi''_{kl}(\omega)$, которые связаны друг с другом дисперсионными соотношениями (или соотношениями Крамерса — Кронига)

$$\chi'_{kl}(\omega)=-\mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\,\frac{\chi''_{kl}(\omega')}{\omega'-\omega},\quad \chi''_{kl}(\omega)=\mathscr{P}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega'}{\pi}\,\frac{\chi'_{kl}(\omega')}{\omega'-\omega}. \tag{2.169}$$

Здесь символ $\mathscr{P}$ означает, что интегралы вычисляются в смысле главного значения. Подчеркнем, что дисперсионные соотношения (2.169) являются следствием только аналитических свойств $\chi_{kl}(\omega)$, которые определяются принципом причинности.

Действительная часть $\chi'_{kl}(\omega)$ комплексной обобщенной восприимчивости описывает недиссипативную реакцию системы, а ее мнимая часть $\chi''_{kl}(\omega)$ описывает процессы диссипации. Флуктуационно-диссипационная теорема утверждает, что мнимая (диссипативная) часть обобщенной восприимчивости пропорциональна спектральной плотности временнóй корреляционной функции в состоянии равновесия.

Связь между реакцией системы на приложенные внешние силы и временны́ми корреляционными функциями флуктуирующих параметров установлена Калленом и Грином с помощью следующих аргументов.

1. Рассматриваем флуктуации локальных параметров изолированной системы относительно состояния равновесия: $\alpha_k\equiv x_k-x_k^0$, $k=1,\ldots,n$. Усредненную эволюцию параметра α_k, начинающуюся из произвольного начального флуктуационного состояния $\alpha'\equiv\{\alpha'_1,\ \ldots,\ \alpha'_n\}$, определяем, наблюдая систему в течение достаточно длинного интервала времени, и каждый раз, когда α спонтанно принимает значение α', регистрируем то значение, которое данный параметр примет через время τ. Среднее по этим наблюдениям значение величины α_k обозначаем через $\bar{\alpha}_k(\alpha',\tau)$.

В совокупности всех состояний системы, для которых $\alpha=\alpha'$, каждое микросостояние представлено с одинаковой вероятностью, которая, согласно термодинамической теории флуктуаций, равна (см. (2.118))

$$W(\alpha')=C\exp\{-\Delta S(\alpha')/k\}. \tag{2.170}$$

Следовательно, множество микросостояний системы, которое связано с данной флуктуацией α', есть не что иное, как микроканонический ансамбль, соответствующий системе в состоянии ограниченного равновесия со значениями $x_k^0 + \alpha_k'$ для фиксированных локально-равновесных экстенсивных параметров (разд. 2.5). Если в момент времени $t = 0$ снять микроканонические внутренние ограничения, то в момент времени $t = \tau$ среднее по ансамблю значение величины α_k будет равно той же величине $\bar{\alpha}_k(\alpha', \tau)$, что и выше. Отсюда следует связь между спонтанными флуктуациями и необратимыми процессами (разд. 2.5), которую постулировал Онсагер.

Комментируя этот вывод, Онсагер и Махлуп [86] (см. также [69]) подчеркнули, что он основывается на неявной апелляции к свойству марковости системы (не имеет значения, является ли исходное состояние α' результатом спонтанной флуктуации или результатом наложенных извне условий ограниченного равновесия).

2. Каллен и Грин считают, что замена микроканонического ансамбля каноническим не влияет на макроскопическую термодинамику системы.

Как мы видели в разд. 2.2 и 2.4, вопрос об эквивалентности статистических ансамблей является далеко не тривиальным. В работе [70] показано, что эквивалентность канонического и микроканонического ансамблей зависит от условия справедливости некоторой аппроксимации. На примере конкретной модели продемонстрировано, что, когда это условие не выполняется, использование канонического ансамбля (вместо микроканонического) может привести к неправильным результатам. Как отметил Лакс [69], тот факт, что на практике не возникает различия между двумя ансамблями, тесно связан с марковским поведением макроскопических систем при подходящим образом выбранных термодинамических переменных.

Что касается рассмотренного случая, точные значения $x_k^0 + \alpha_k'$, $k = 1, \ldots, n$, экстенсивных термодинамических переменных существуют только при микроканонических ограничивающих условиях. В каноническом ансамбле, когда система связана с резервуаром, экстенсивные параметры флуктуируют, и самое большее, чего можно добиться с помощью включения подходящей внешней силы, — это приравнять средние значения параметров $\bar{x}_k$ выбранным начальным значениям $x_k^0 + \alpha_k'$. Как мы уже видели, если локальные подсистемы достаточно больше и допускают термодинамическое описание, то мелкомасштабные флуктуации (разд. 2.1) пренебрежимо малы и усредняются в макроскопической картине, а вероятность больших флуктуаций чрезвычайно мала

(разд. 2.5). Поэтому, интересуясь только явлениями в гидродинамической пространственно-временной шкале, микроканонические условия действительно можно заменить (со сделанными выше оговорками) приложенными внешними термодинамическими силами (каноническим ансамблем), считая, что $x_k \simeq \bar{x}_k$.

Теперь уже можно отождествить среднее затухание спонтанных флуктуаций с реакцией системы на внешнее воздействие. Для этого управляющие силы $p_l(t)$, $l = 1, \ldots, n$, должны изменяться во времени «ступенчато»:

$$p_l(t) = \begin{cases} p_l^0 + \Delta p_l^0, & t < 0, \\ & \qquad l = 1, \ldots, n, \\ p_l^0, & t > 0, \end{cases} \tag{2.171}$$

где величину Δp_l^0 необходимо выбрать так, чтобы

$$x_k = x_k^0 + \alpha_k', \quad k = 1, \ldots, n, \quad t < 0. \tag{2.172}$$

Из соотношений (2.158)—(2.162) видно, что величины Δp_l^0, $l = 1, \ldots, n$, должны удовлетворять системе линейных уравнений

$$\sum_{k=1}^{n} \frac{\partial x_l^0}{\partial p_k^0} \Delta p_k^0 = \alpha_l', \quad l = 1, \ldots, n, \tag{2.173}$$

откуда находим

$$\Delta p_l^0 = \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial p_l^0}{\partial x_j^0} \alpha_j', \quad l = 1, \ldots, n \tag{2.174}$$

Следовательно,

$$\delta p_l(t) = \theta(-t) \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial p_l^0}{\partial x_j^0} \alpha_j', \quad l = 1, \ldots, n, \tag{2.175}$$

где $\theta(t)$ — ступенчатая функция:

$$\theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0, \\ 1, & t > 0. \end{cases} \tag{2.176}$$

Подставляя выражение (2.175) в (2.165), получаем для реакции системы следующее выражение:

$$x_k(\tau) = x_k^0 + \frac{1}{2\pi} \sum_{j,\,l}^{n} \frac{\partial p_l^0}{\partial x_j^0} \alpha_j' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \chi_{kl}(\omega) e^{i\omega\tau} \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) e^{i\omega t}. \tag{2.177}$$

Вычисление интеграла по t проводим с помощью представления

$$\theta(t)=\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dx}{x+i\varepsilon}e^{-itx},\quad \varepsilon>0,\ \varepsilon\to 0. \tag{2.178}$$

Отсюда иаходим

$$\int_{-\infty}^{\infty}dt\theta(t)\,e^{i\omega t}=\frac{i}{\omega+i\varepsilon}=i\mathscr{P}\frac{1}{\omega}+\pi\delta(\omega). \tag{2.179}$$

Подставляя тождество (2.179) в (2.177) и учитывая в интеграле с δ-функцией Дирака соотношение (2.164), окончательно получаем

$$\alpha_k(\tau)=\frac{1}{2}\alpha_k'+\frac{i}{2\pi}\sum_{j,\,l=1}^{n}\frac{\partial p_l^0}{\partial x_j^0}\alpha_j'\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{\omega}\chi_{kl}(\omega)\,e^{i\omega\tau}. \tag{2.180}$$

Найденное решение имеет смысл только для $\tau>0$.

Если принять, что рассматриваемые экстенсивные параметры являются четными функциями импульсов частиц, и ограничиться случаем, когда отсутствуют магнитные поля и силы Кориолиса, то из принципа микроскопической обратимости (разд. 2.5) следует, что $\bar{a}_k(\alpha',\tau)$, $k=1,\ \ldots,\ n$, являются четными функциями времени τ. На основе сделанных допущений можно отождествить макроскопически наблюдаемые условные средние значения $\bar{a}_k(\alpha',\tau)$ параметров α_k при $\tau>0$ с реакцией системы на внешние силы (2.175). Для произвольного τ Каллен и Грин [39] полагают

$$\bar{a}_k(\alpha',\tau)=\alpha_k(\tau)+\alpha_k(-\tau)-\alpha_k', \tag{2.181}$$

откуда следует

$$\bar{a}_k(\alpha',\tau)=|-\frac{1}{\pi}\sum_{j,\,l=1}^{n}\frac{\partial p_l^0}{\partial x_j^0}\alpha_j'\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{\omega}\{\operatorname{Im}\chi_{kl}(\omega)\}\,e^{i\omega\tau}=$$

$$=\frac{1}{\pi}\sum_{j,\,l=1}^{n}\frac{\partial p_l^0}{\partial x_j^0}\alpha_j'\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{\omega^2}\{\operatorname{Re}Y_{kl}(\omega)\}\,e^{i\omega\tau}. \tag{2.182}$$

Для временных корреляционных функций имеем

$$A_{lk}(\tau)\equiv\overline{\alpha_l(t)\,\alpha_k(t+\tau)}=\int\ldots\int\prod_{i=1}^{n}d\alpha_i'W(\alpha')\,\alpha_l'\bar{a}_k(\alpha',\tau). \tag{2.183}$$

Тогда соответственно находим

$$A_{lk}(\tau) = \frac{1}{\pi} \sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial p_i^0}{\partial x_j^0} \overline{\alpha_l \alpha_j} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega^2} Y'_{ki}(\omega) e^{i\omega\tau} =$$

$$= -\frac{k}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega^2} Y'_{kl}(\omega) e^{i\omega\tau}. \qquad (2.184)$$

При выводе последнего соотношения использо́вано (см. (2.170)) выражение

$$\Delta S(\alpha) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{ij} \alpha_i \alpha_j,$$

где

$$g_{ij} = -\left.\frac{\partial^2 S(\alpha)}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j}\right|_{\alpha=0} = -\frac{\partial p_i^0}{\partial x_j^0}, \quad i, j = 1, \ldots, n.$$

Отсюда следует

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{\partial p_i^0}{\partial x_j^0} \overline{\alpha_l \alpha_j} = -k\delta_{il}, \quad i, l = 1, \ldots, n.$$

Полученный результат (2.184) устанавливает связь между временны́ми корреляциями флуктуирующих параметров и действительной частью обобщенной полной проводимости (или мнимой частью обобщенной восприимчивости), которая характеризует линейную диссипативную реакцию системы. Этой связи можно придать вид формулы Найквиста, если воспользоваться теоремой Винера — Хинчина и ввести спектральную плотность корреляционных функций.

При введении спектрального представления для случайного процесса $\alpha_k(t)$, $t \in \mathrm{R}$, возникают трудности, связанные с тем обстоятельством, что величины $\alpha_k(t)$, $k = 1, \ldots, n$, не стремятся к нулю при $t \to \pm\infty$. Для того чтобы избавиться от этих трудностей, будем считать, что $\alpha_k(t)$, $k = 1, \ldots, n$, равны нулю вне достаточно большого интервала времени $(-T/2, T/2)$:

$$\alpha_k^T(t) = \begin{cases} \alpha_k(t), & |t| < T/2, \\ 0, & |t| > T/2. \end{cases} \qquad (2.185)$$

Теперь $\alpha_k^T(t)$ можно представить в виде интеграла Фурье:

$$\alpha_k^T(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega g_k^T(\omega) e^{i\omega t}, \qquad (2.186)$$

где

$$g_k^T(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \alpha_k^T(t) e^{-i\omega t} = \left(g_k^T(-\omega)\right)^*. \qquad (2.187)$$

Предположим, что система обладает свойством эргодичности, которое позволяет заменить средние по ансамблю значения соответствующими средними по времени. Тогда временны́е корреляционные функции определяются как

$$A_{lk}(\tau)=\overline{\alpha_l(t)\alpha_k(t+\tau)}=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int\limits_{-T/2}^{T/2}dt\alpha_l(t)\alpha_k(t+\tau). \qquad (2.188)$$

Поскольку из эргодичности следует

$$\lim_{\tau\to\infty}A_{lk}(\tau)=0, \qquad (2.189)$$

можно определить спектральную плотность

$$G_{lk}(\omega)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\tau A_{lk}(\omega)e^{-i\omega\tau}. \qquad (2.190)$$

Из соотношений (2.186) и (2.188) находим

$$G_{lk}(\omega)=\lim_{T\to\infty}\frac{\sqrt{2\pi}}{T}g_l^T(\omega)g_k^T(-\omega). \qquad (2.191)$$

Теорема Винера — Хинчина, обобщенная на случай нескольких флуктуирующих переменных, доказывает, что спектральная плотность (2.191) является фурье-образом корреляционной функции (2.188):

$$A_{lk}(\tau)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\omega G_{lk}(\omega)e^{i\omega\tau}. \qquad (2.192)$$

Сравнивая выражения (2.192) и (2.184), получаем

$$G_{lk}(\omega)=-\sqrt{\frac{2}{\pi}}k\omega^{-2}Y'_{lk}(\omega). \qquad (2.193)$$

Окончательная форма флуктуационно-диссипационной теоремы следует после перехода к пределу $\tau\to 0$ в (2.192) с учетом (2.193):

$$\overline{\alpha_l\alpha_k}=-\frac{2}{\pi}k\int\limits_0^{\infty}d\omega\omega^{-2}Y'_{lk}(\omega). \qquad (2.194)$$

Значительный интерес представляют новые соотношения взаимности для обобщенной полной проводимости, которые получаются с учетом принципа микроскопической обратимости:

$$A_{lk}(\tau)=A_{lk}(-\tau)=A_{kl}(\tau), \quad k,\ l=1,\ \ldots,\ n. \qquad (2.195)$$

Отсюда $G_{lk}(\omega)=G_{kl}(\omega)$. Следовательно, принимая во внимание дисперсионные соотношения для полной проводимости, которые получаются подстановкой выражения (2.164) в

(2.169), имеем

$$Y_{lk}(\omega)=Y_{kl}(\omega), \quad k, \ l=1, \ldots, n. \qquad (2.196)$$

Соотношения (2.196) обобщают теорему взаимности Онсагера на случай линейной реакции системы на внешние термодинамические силы.

Бернард и Каллен [30] предлагают следующую интуитивную интерпретацию соотношения (2.194) между равновесными флуктуациями и необратимой реакцией системы на внешние силы, которое устанавливает флуктуационно-диссипационная теорема. Рассмотрим процесс взаимодействия между диссипативной системой с большим числом степеней свободы, которая может поглощать подводимую извне энергию, и системой, которая действует как источник когерентной энергии. Удобное представление для источника дают системы с небольшим числом сильно возбужденных степеней свободы (например, качающийся классический маятник или многоатомная молекула в сильно возбужденном состоянии). При наличии взаимодействия между двумя системами случайные флуктуации параметров диссипативной системы начинают расстраивать когерентные движения источника. В результате источник постепенно теряет свою начальную энергию, которая рассеивается (диссипирует) в большой системе. По истечению достаточно большого времени у источника остается только его собственная энергия теплового движения, которая характерна для состояния термодинамического равновесия. В этом случае диссипация энергии является макроскопическим следствием эффекта хаотизации случайных флуктуаций, разрушающих упорядоченные формы движения. Интересная в этом отношении аналогия может быть проведена с явлениями в квантовой электродинамике: спонтанное излучение возбужденного атома, связанное с квантовым скачком электрона из более высокого энергетического состояния в более низкое, рассматривается как индуцированное флуктуациями электромагнитного вакуума.

2.7. Классическая термодинамика неравновесных процессов

Теория Онсагера кладет начало так называемой классической термодинамике неравновесных процессов, большой вклад в развитие которой вносят работы Казимира [42], Мейкснера [76, 77], Пригожина [20], де Гроота и Мазура [8, 9] и других авторов [32, 45, 48, 51, 59] [1]).

---

[1]) Здесь уместно упомянуть также фундаментальный труд Д. Н. Зубарева [13]. — *Прим. перев.*

Как было отмечено в разд. 2.5, доказательство Онсагера не справедливо для случая векторных (теплопроводность, диффузия и др.) и тензорных (вязкий поток) процессов, так как соответствующие потоки не могут быть выражены в виде производных по времени от термодинамических параметров состояния. Обобщение теории для векторных и тензорных процессов в сплошных средах проводится двумя методами. Идея первого метода, использованного впервые Казимиром [42], а позднее Мазуром и де Гроотом [74], заключается в такой переформулировке задачи, в рамках которой можно было бы применить доказательство Онсагера. Для этой цели вводятся вспомогательные интегральные уравнения вида

$$\dot{\alpha}(\mathbf{r}) = \int K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \alpha(\mathbf{r}')\, dV' \tag{2.197}$$

и ищется связь между ядром $K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и феноменологическими коэффициентами в линейных уравнениях необратимых процессов. Второй метод, предложенный де Гроотом и Мазуром [56], более прямой: формализм теории флуктуаций обобщается таким образом, чтобы можно было доказать соотношения взаимности без представления потоков в виде производных по времени от параметров состояния.

Для иллюстрации ситуации, которая возникает при наличии только векторных процессов [59], допустим, что состояние адиабатически изолированной системы описывается набором локальных термодинамических переменных α_i, $i = 1, \ldots, n$, которые представляют собой функции координат и времени и удовлетворяют законам сохранения

$$\frac{\partial \alpha_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_i. \tag{2.198}$$

Здесь $\mathbf{J}_i$ — плотность потока, связанного с параметром состояния α_i. Отклонение энтропии от ее равновесного значения задается выражением (ср. с (2.124))

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \iint \sum_{i,j} g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \alpha_i(\mathbf{r})\, \alpha_j(\mathbf{r}')\, dV\, dV', \tag{2.199}$$

где

$$g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = g_{ji}(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \tag{2.200}$$

Введем величины

$$\mathfrak{X}_i(\mathbf{r}) = \frac{\delta(\Delta s)}{\delta \alpha_i(\mathbf{r})} = -\int \sum_j g_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \alpha_j(\mathbf{r}')\, dV', \tag{2.201}$$

которые соответствуют определению (2.124) обобщенных термодинамических сил. С их помощью изменение энтропии ΔS

можно записать в виде

$$\Delta S = \frac{1}{2} \int \sum_i \alpha_i(\mathbf{r}) \mathfrak{X}_i(\mathbf{r})\, dV. \qquad (2.202)$$

Скорость изменения энтропии $\Delta\dot{S}$ определяется выражением

$$\Delta\dot{S} = \int \sum_i \dot{\alpha}_i(\mathbf{r}) \mathfrak{X}_i(\mathbf{r})\, dV, \qquad (2.203)$$

которое с помощью уравнения (2.198) можно представить в виде

$$\Delta\dot{S} = -\int \sum_i \mathfrak{X}_i(\mathbf{r}) \operatorname{div} \mathbf{J}_i(\mathbf{r})\, dV = \int \sum_i \mathbf{J}_i(\mathbf{r}) \cdot \operatorname{grad} \mathfrak{X}_i(\mathbf{r})\, dV. \qquad (2.204)$$

Последнее равенство в (2.204) получается с помощью теоремы Гаусса — Остроградского в предположении, что потоки $\mathbf{J}_i$ исчезают на границе системы.

Наиболее общий вид уравнения баланса энтропии следующий:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_r S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}, \qquad (2.205)$$

где первый член описывает изменение энтропии, связанное с обратимым теплообменом между системой и внешней средой:

$$\frac{d_r S}{dt} = -\oint \mathbf{J}_S(\mathbf{r}) \cdot d\boldsymbol{\Omega}, \qquad (2.206)$$

а второй — производство энтропии, связанное с необратимыми процессами в самой системе:

$$\frac{d_i S}{dt} = \int \sigma(\mathbf{r})\, dV \geqslant 0. \qquad (2.207)$$

В этих уравнениях $\mathbf{J}_S$ — плотность потока энтропии, $d\boldsymbol{\Omega}$ — векторный элемент поверхности системы, σ — локальное производство энтропии.

В рассматриваемом случае адиабатически изолированной системы из соотношений (2.204), (2.205) и (2.207) получаем

$$\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{J}_i \cdot \operatorname{grad} \mathfrak{X}_i(\mathbf{r}). \qquad (2.208)$$

Сравнивая это выражение с (2.147), мы видим, что теперь термодинамическая сила, сопряженная потоку $\mathbf{J}_i$, равна не $\mathfrak{X}_i$, а $\operatorname{grad} \mathfrak{X}_i$. Полагая

$$\mathbf{X}_i(\mathbf{r}) = \operatorname{grad} \mathfrak{X}_i(\mathbf{r}). \qquad (2.209)$$

для векторных процессов получаем

$$\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i \mathrm{J}_i(\mathbf{r})\mathrm{X}_i(\mathbf{r}). \quad (2.210)$$

Центральную роль в классической термодинамике необратимых процессов играет уравнение для производства энтропии, выраженное в виде билинейной формы от независимых потоков и сопряженных термодинамических сил:

$$\sigma = \sum_i \mathrm{J}_i\mathrm{X}_i. \quad (2.211)$$

В выражении (2.211) подразумевается, что величины J_i и X_i обозначают как независимые скалярные термодинамические потоки и силы, так и декартовы компоненты независимых векторных и тензорных величин, описывающих соответствующие векторные и тензорные процессы.

Для получения явного вида производства энтропии (2.211) воспользуемся локальным уравнением Гиббса вдоль траектории движения центра масс физического элементарного объема, из которого в случае изотропной текучей среды получаем (см. (2.2))

$$T\dot{s} = \dot{h} + p\dot{v} - \sum_\alpha \mu_\alpha \dot{c}_\alpha, \quad (2.212)$$

а также законами сохранения массы, импульса и энергии в локальной форме (разд. 4).

Мы не будем здесь приводить вывод и анализ конкретного вида уравнения (2.211), так как это подробно и многократно делалось в литературе (см., например, [9, 12]). Обсудим только некоторые особенности формулировок аксиоматической классической термодинамики необратимых процессов, из-за которых она становилась объектом острой критики со стороны представителей рациональной термодинамики [43, 100]. Этот вопрос заслуживает особого внимания, так как критика доходила [100] до полного отрицания смысла и значения соотношений взаимности, которые лежат в основе излагаемой здесь теории.

В линейной неравновесной термодинамике в качестве определяющих уравнений, которые дополняют систему уравнений сохранения, принимаются феноменологические уравнения необратимых процессов

$$\mathrm{J}_i = \sum_j L_{ij}\mathrm{X}_j, \quad i = 1, \ldots, n. \quad (2.213)$$

Нужно отметить, что в этих уравнениях нашел отражение принятый в рациональной термодинамике принцип одинакового присутствия (разд. 5). В случае изотропных сред число отличных от нуля коэффициентов ограничивается принципом

Кюри, согласно которому процессы разной тензорной размерности не взаимодействуют друг с другом.

В аксиоматическом подходе соотношения взаимности Онсагера — Казимира

$$L_{ij}(\mathbf{B}) = \varepsilon_i \varepsilon_j L_{ji}(-\mathbf{B}), \tag{2.214}$$

где $\varepsilon_i = 1$ для четных и $\varepsilon_i = -1$ для нечетных переменных, а $\mathbf{B}$ — магнитная индукция, принимаются в качестве независимого постулата наряду с принципом квазилокального равновесия (разд. 2.1), неравенством $\sigma \geqslant 0$, выражающим второе начало термодинамики, линейностью феноменологических уравнений (2.213) и принципом Кюри.

Конкретная формулировка принципа взаимности (2.214) затруднена тем, что для термодинамических потоков и сил определения (2.124) и (2.136) скалярной теории Онсагера не имеют места. Для определения потоков и сил используется конкретное представление производства энтропии в виде (2.211), причем для проверки используется тот факт, что в состоянии равновесия σ должно обращаться в нуль. Очевидно, что в такой теории остается большая степень произвола.

Неточное утверждение, содержащееся в работах [8, 79], о том, что феноменологические коэффициенты L_{ij} линейных законов удовлетворяют соотношению симметрии (2.214) при условии, что J_i и X_i выбраны из выражения для σ и являются независимыми, вызвало справедливую критику со стороны Коулмена и Трусделла [43]. Действительно, если мы ограничимся для простоты только случаем четных переменных ($\varepsilon_i = \varepsilon_j = 1$), то при произвольно заданных феноменологических уравнениях (2.213) силы и потоки могут быть переопределены так, что производство энтропии (2.211) останется инвариантным, а матрица (L_{ij}) превратится из симметричной в несимметричную, и, наоборот, если она была несимметричной, то превратится в симметричную. Для доказательства первой возможности достаточно выбрать преобразование

$$\mathrm{J}'_i = \mathrm{J}_i + \sum_{j=1}^{n} W_{ij}\mathrm{X}_j, \quad \mathrm{X}'_i = \mathrm{X}_i, \quad i = 1, \ldots, n, \tag{2.215}$$

где (W_{ij}) — произвольная ненулевая антисимметричная матрица: $W_{ij} = -W_{ji}$, $i, j = 1, \ldots, n$. Тогда

$$\sum_{i=1}^{n} \mathrm{J}'_i\mathrm{X}'_i = \sum_{i=1}^{n} \mathrm{J}_i\mathrm{X}_i, \tag{2.216}$$

но коэффициенты новых линейных уравнений

$$\mathrm{J}'_i = \sum_{j=1}^{n} (L_{ij} + W_{ij})\,\mathrm{X}'_j, \tag{2.217}$$

очевидно, не удовлетворяют соотношениям взаимности. Обратно, если (L_{ij}) — произвольная несимметричная матрица, она допускает однозначное разбиение на симметричную (D_{ij}) и отличную от нуля антисимметричную (W_{ij}) части:

$$(L_{ij}) = (D_{ij}) + (W_{ij}). \tag{2.218}$$

Тогда для новых «потоков» и «сил»

$$\mathrm{J}_i'' = \mathrm{J}_i - \sum_j W_{ij}\mathrm{X}_j, \quad \mathrm{X}_i'' = \mathrm{X}_i, \quad i = 1, \ldots, n, \tag{2.219}$$

получаем

$$\sum_{i=1}^{n} \mathrm{J}_i''\mathrm{X}_i'' = \sum_{i=1}^{n} \mathrm{J}_i\mathrm{X}_i, \tag{2.220}$$

причем

$$\mathrm{J}_i'' = \sum_{j=1}^{n} D_{ij}\mathrm{X}_j'', \quad i = 1, \ldots, n. \tag{2.221}$$

Существенным для аргументов Коулмена и Труселла является то обстоятельство, что преобразования (2.215) и (2.219) смешивают величины с разным физическим смыслом, т. е. потоки и силы. Первые соответствуют скоростям изменения экстенсивных величин (таких, как масса, энергия), для которых существуют законы сохранения, или переносимых величин (таких, как теплота), которые связаны с потоками в законах сохранения [78]; вторые пропорциональны градиентам интенсивных параметров. После того как определены потоки, силы определяются однозначным образом как коэффициенты перед соответствующими потоками в выражении для производства энтропии (2.211).

Мейкснер [75] впервые исследовал инвариантность соотношений Онсагера при одновременных линейных преобразованиях двух групп переменных — термодинамических потоков и сил — по отдельности. В матричной записи преобразования Мейкснера имеют вид

$$\mathbf{X}' = \mathbf{A}\mathbf{X}, \quad \mathbf{J}' = \tilde{\mathbf{A}}^{-1}\mathbf{J}, \tag{2.222}$$

где $\mathbf{A}$ — произвольная несингулярная матрица, $\tilde{\mathbf{A}}$ обозначает транспонированную, а $\mathbf{A}^{-1}$ — обратную матрицу.

Преобразование (2.222) оставляет инвариантной билинейную форму $\sigma = \tilde{\mathbf{J}}\mathbf{X}$ и сохраняет симметрию матрицы феноменологических коэффициентов $\mathbf{L} = (L_{ij})$:

$$\mathbf{L}' = \tilde{\mathbf{A}}^{-1}\mathbf{L}\mathbf{A}^{-1}, \quad \mathbf{L} = \tilde{\mathbf{L}} \Leftrightarrow \mathbf{L}' = \tilde{\mathbf{L}}'. \tag{2.223}$$

Оказывается, однако, что преобразования Мейкснера не являются единственными сохраняющими производство эн-

тропии преобразованиями. Если положить

$$\mathbf{J}'' = \mathbf{PJ}, \quad \det \mathbf{P} \neq 0, \qquad \mathbf{X}'' = \mathbf{QX}, \quad \det \mathbf{Q} \neq 0, \tag{2.224}$$

и использовать феноменологическую линейную связь между потоками и силами

$$\mathbf{J} = \mathbf{LX}, \tag{2.225}$$

то получим, что уравнение

$$\sigma = \sigma'' \Leftrightarrow \tilde{\mathbf{X}}\tilde{\mathbf{L}}\mathbf{X} = \tilde{\mathbf{X}}\tilde{\mathbf{L}}\tilde{\mathbf{P}}\mathbf{QX} \tag{2.226}$$

допускает следующее общее решение:

$$\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{L}}^{-1}(\tilde{\mathbf{L}} + \mathbf{W})\,\mathbf{Q}^{-1}, \quad \tilde{\mathbf{W}} = -\mathbf{W}. \tag{2.227}$$

Тогда преобразованная матрица феноменологических коэффициентов

$$\mathbf{L}'' = \mathbf{PLQ}^{-1} = \tilde{\mathbf{Q}}^{-1}(\mathbf{L} - \mathbf{W})\,\mathbf{Q}^{-1} \tag{2.228}$$

при $\mathbf{W} \neq 0$ не удовлетворяет соотношениям взаимности Онсагера. Соображение, заключающееся в том, что коэффициенты преобразования (2.224) не должны зависеть от параметров системы ($\mathbf{P}$, определенное из (2.227), зависит от $\mathbf{L}$ при $\mathbf{W} \neq 0$), невозможно принять в качестве убедительного аргумента.

Во избежание возникшей трудности в работе [59] предлагается следующий принцип: преобразование должно оставлять инвариантным отклонение энтропии ΔS от ее равновесного значения. Можно показать, что из этого условия следует как инвариантность производства энтропии, так и сохранение соотношений взаимности.

Из приведенного обсуждения следует, что корректная аксиоматическая формулировка линейной неравновесной термодинамики требует, чтобы принцип взаимности Онсагера — Казимира был снабжен достаточно строгим описанием класса независимых термодинамических потоков. Микроскопическую формулировку необходимо дополнить также правилом, определяющим четность термодинамических величин. Согласно Мейкснеру [78], к такому правилу приводит требование инвариантности законов сохранения по отношению к инверсии времени и четность массовой плотности.

Проблеме экспериментальной проверки соотношений взаимности посвящен обширный обзор Миллера [79], а также более поздние работы [73, 80]. Заключение, которое делается на основе анализа накопленного богатого экспериментального материала, состоит в следующем [80]: соотношения взаимности Онсагера — Казимира экспериментально подтверждаются в разумных границах погрешности для ши-

рокого класса различных явлений: термоэлектричества, гермомагнетизма и гальваномагнетизма, переноса в электролитических растворах и теплопроводности в анизотропных твердых телах.

Следовательно, соотношения взаимности (2.214) могут считаться эмпирически установленной аксиомой независимо от их аргументированности с помощью статистической механики [80]. Это обстоятельство ставит перед рациональной термодинамикой проблему нахождения общих макроскопических постулатов, которые необходимы для отражения этой фундаментальной симметрии, а также вопрос об определении границ ее справедливости.

Согласно Мейзону, экспериментальные подтверждения соотношений взаимности Онсагера убедительны в такой же степени, как подтверждение первого, второго и третьего начал термодинамики [73]. Это дает основания возвести соответствующий эмпирический постулат в статус парадигмы, т. е. принципа, который нельзя опровергнуть, так как с логической точки зрения он исполняет роль определения и используется в качестве основы для описания широкого круга явлений.

В заключение отметим, что со сделанными уточнениями классическую термодинамику необратимых процессов можно считать хорошо определенным частным случаем более общей теории Мейкснера, который отвечает простым термодинамическим средам дифференциального типа со сложностью единица [78]. Эта термодинамика может быть развита и для материалов с так называемыми внутренними (или скрытыми) переменными, что позволяет описывать эффекты последействия («памяти»).

Особый интерес вызывает развитие классической неравновесной термодинамики в существенно нелинейной области и вдали от равновесия, которое содержится главным образом в работах Пригожина и др. [7, 19]. Благодаря этому открыт новый класс явлений — образование диссипативных пространственно-временных структур.

Часть вторая

Неравновесная термодинамика

3. Кинематика

3.1. Понятие деформированного состояния

Рассмотрим сплошное тело, обладающее одним основным недеформированным состоянием, в котором материальные точки этого тела занимают область $B \equiv V \cup S$ физического пространства (рис. 1). Эта область может быть параметризована

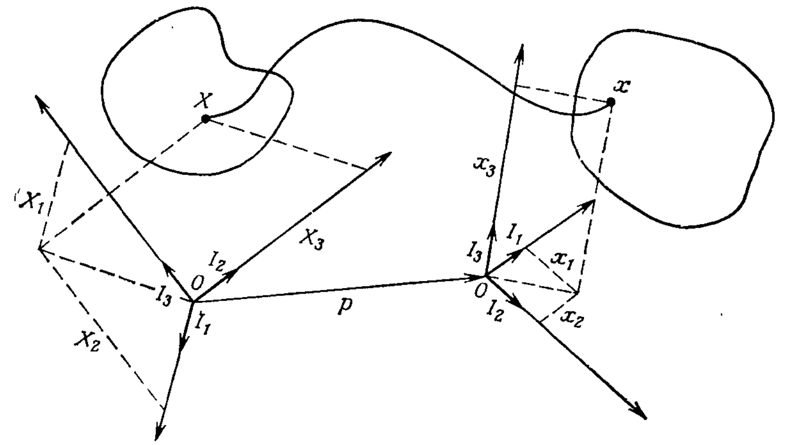


Рис. 1.

с помощью декартовой системы координат К, а каждая материальная точка $\mathbf{X} \in B$ может быть представлена однозначным образом своими координатами X_K:

$$\mathbf{X} = X_1\mathbf{I}_1 + X_2\mathbf{I}_2 + X_3\mathbf{I}_3, \tag{3.1}$$

где $\mathbf{I}_K$ — базисные векторы системы К. Координатную систему К принято называть материальной или лагранжевой.

Под действием различных по своей физической природе внешних или внутренних факторов тела меняют свои геометрические размеры, т. е. деформируются. Пусть в момент времени t тело находится в деформированном состоянии, в котором оно занимает область $b \equiv v \cup s$ (рис. 1) реального пространства. С помощью другой декартовой системы координат k материальные точки области b можно параметризовать так, чтобы каждая точка $\mathrm{x} \in b$ представлялась однозначным

образом своими координатами x_k:

$$\mathbf{x} = x_1\mathbf{i}_1 + x_2\mathbf{i}_2 + x_3\mathbf{i}_3, \tag{3.2}$$

где $\mathbf{i}_k$ — базисные векторы системы $\mathbf{k}$. Систему координат $\mathbf{k}$ называют пространственной, или эйлеровской.

При деформации материальные точки сохраняют свою индивидуальность и, следовательно, каждая точка из B преобразуется в точку из b:

$$x_k = x_k(X_K, t), \quad X_K \in B, \quad t \in [t_0, \infty). \tag{3.3}$$

Обычно предполагают, что функция (3.3) и ее производные непрерывны в каждый момент $t \in [t_0, \infty)$ и в каждой точке $X \in B$, за исключением, может быть, только конечного числа точек, кривых и поверхностей.

В соответствии с одной из основных аксиом механики сплошных сред — аксиомой непрерывности — если две материальные точки области B бесконечно близки друг к другу, то они будут находиться бесконечно близко друг к другу и в области b. Отсюда следует, что конечные объемы в результате деформации не могут преобразоваться в точки. Необходимым и достаточным условием выполнения аксиомы непрерывности является отличие от нуля якобиана преобразования (3.3):

$$J = \det\{x_{k,K}\} \neq 0. \tag{3.4}$$

Величины $x_{k,K} = \partial x_k/\partial X_K$ называются градиентами деформации.

Из неравенства нулю якобиана (3.4) следует существование функции, обратной функции (3.3):

$$X_K = X_K(x_k, t), \quad x \in b, \quad t \in [t_0, \infty). \tag{3.5}$$

Величины $X_{K,k} = \partial X_K/\partial x_k$ называют обратными градиентами деформации. Между величинами $X_{K,k}$ и $x_{k,K}$ существует соотношение

$$x_{k,K}X_{K,l} = \delta_{kl}, \quad x_{k,K}X_{L,k} = \delta_{KL}. \tag{3.6}$$

Необходимо отметить, что принцип непрерывности не всегда удовлетворяется для реальных тел. Например, при образовании трещин и разрушении тел материальные точки, находящиеся бесконечно близко в основном состоянии, удаляются на конечные расстояния. Другим примером нарушения принципа непрерывности является диффузия атомов и молекул, при которой материальные точки проникают в деформируемое тело.

С материальными точками исследуемого тела может быть связано заданное тензорное поле $\mathbf{F}$. Его можно определить на области b:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, t), \quad \mathbf{x} \in b, \quad t \in [t_0, \infty),$$

или с помощью (3.3) на области B:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{X}, t), \quad \mathbf{X} \in B, \quad t \in [t_0, \infty).$$

Материальной производной тензорной величины $\mathbf{F}$ называется оператор D/Dt, представляющий собой частную производную по t в области B:

$$\frac{D}{Dt}\mathbf{F} = \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{F}(\mathbf{X}, t)\Big|_{\mathbf{X}}, \quad \mathbf{X} \in B, \quad t \in [t_0, \infty). \tag{3.7}$$

Физический смысл материальной производной — скорость изменения наблюдаемой величины.

Материальная производная поля радиус-векторов материальных точек в области b представляет собой поле скоростей

$$v_k = \frac{D}{Dt} x_k(\mathbf{X}_K, t). \tag{3.8}$$

Для последующих рассуждений определенный интерес представляет материальная производная градиента деформации

$$\frac{D}{Dt} x_{k,K} = v_{k,K} = v_{k,l} x_{l,K}. \tag{3.9}$$

Из соотношений (3.6) и (3.9) определяем материальную производную обратного градиента деформации

$$\frac{D}{Dt} X_{K,k} = - v_{l,k} X_{K,l}. \tag{3.10}$$

Материальная производная якобиана J определяется из выражений (3.4), (3.6) и (3.9):

$$\frac{D}{Dt} J = \frac{\partial J}{\partial x_{k,K}} \frac{D}{Dt} x_{k,K} = J X_{K,k} \frac{D}{Dt} x_{k,K} = J v_{k,k}. \tag{3.11}$$

С помощью (3.3) оператор материальной производной может быть определен и в области b:

$$\frac{D}{Dt}\mathbf{F}(x_k, t) = \frac{D}{Dt}\mathbf{F}[x_k(X_K, t), t] = \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{F}[x_k(X_K, t), t]\Big|_x + $$
$$+ \mathbf{F}_{,k}\frac{D}{Dt} x_k = \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{F}(x_m, t) + v_m \mathbf{F}_{,m}(x_k, t). \tag{3.12}$$

Если в области b задана интегральная величина

$$\mathbf{I} = \int_{\mathrm{v}} \mathbf{F}(\mathbf{x}, t)\, d\mathrm{v},$$

то под материальной производной $\mathbf{I}$ подразумевается величина

$$\frac{D}{Dt}\mathbf{I} = \frac{D}{Dt}\int_{\mathrm{v}} \mathbf{F}(\mathbf{x}, t)\, d\mathrm{v}. \tag{3.13}$$

Поскольку тело находится в движении, область b, вообще говоря, не фиксирована во времени; поэтому оператор материальной производной не коммутирует с оператором интегрирования. С помощью преобразования (3.3) интеграл $\mathbf{I}$ можно задать на области B, которая в отличие от b является неподвижной. Это обеспечивает коммутативность этих двух операторов, а также дает возможность действовать оператором материальной производной под знаком интеграла непосредственно на подынтегральную функцию:

$$\frac{D}{Dt}\mathbf{I} = \frac{D}{Dt}\int\limits_{\mathrm{v}} \mathbf{F}(\mathbf{x}, t)\, d\mathrm{v} = \frac{D}{Dt}\int\limits_{\mathrm{V}} \mathbf{F}(\mathbf{X}, t)\, J\, dV =$$
$$= \int\limits_{\mathrm{V}} \frac{D}{Dt}(\mathbf{F}J)\, dV = \int\limits_{\mathrm{V}} \left(\frac{D}{Dt}\mathbf{F} + \mathbf{F}v_{k,k}\right) J\, dV. \qquad (3.14)$$

Переходя в последнем интеграле от интегрирования по области V к интегрированию по области v с помощью преобразования (3.5), получаем

$$\frac{D}{Dt}\int\limits_{\mathrm{v}} \mathbf{F}(\mathbf{x}, t)\, d\mathrm{v} = \int\limits_{\mathrm{v}} \left(\frac{D}{Dt}\mathbf{F} + \mathbf{F}v_{k,k}\right) d\mathrm{v}. \qquad (3.15)$$

С помощью соотношения (3.12) равенство (3.15) можно представить в виде

$$\frac{D}{Dt}\int\limits_{\mathrm{v}} \mathbf{F}(\mathbf{x}, t)\, d\mathrm{v} = \int\limits_{\mathrm{v}} \left[\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{F} + (\mathbf{F}v_k)_{,k}\right] d\mathrm{v}. \qquad (3.16)$$

Оператор материальной производной будет в дальнейшем обозначаться точкой над соответствующей величиной.

3.2. Тензоры деформации

Движение сплошной материальной среды может быть параметризировано с помощью уравнений типа (3.3) и (3.5). Но не каждое движение приводит к деформации тела. Например, при чистом вращении и трансляции расстояния между материальными точками не меняются и, следовательно, тела не испытывают деформации. Поэтому величины, с помощью которых параметризуют состояния деформации исследуемого тела, должны быть инвариантами групп вращения и трансляции.

Пусть исследуемое тело совершает движение, которое отличается от деформации (3.3) произвольным вращением и трансляцией в пространстве и, кроме того, трансляцией во времени:

$$\tilde{x}_l(t^*) = Q_{lm}(t)\, x_m(t) + b_l(t), \quad t^* = t + a,$$
$$Q_{lm}Q_{mk} = \delta_{lk}, \quad \det\{Q_{lm}\} = 1, \qquad (3.17)$$

где b_l — вектор, а a — скаляр. Все движения, связанные соотношениями (3.17), называются эквивалентными.

Из соотношений (3.17) следует, что градиент деформации не инвариантен по отношению к вращению

$$\tilde{x}_{l,\,K} = Q_{lm}x_{m,\,K} \tag{3.18}$$

и, следовательно, не может быть использован для параметризации состояния деформации рассматриваемой среды. Аналогичный результат получается для обратного градиента деформации. Известно [136], что каждый тензор второго ранга **B** с положительным детерминантом допускает полярное разложение, при котором он однозначно представляется в виде произведения ортогонального тензора **R** и симметричного положительно определенного тензора **U**:

$$B_{kl} = R_{km}U_{ml}. \tag{3.19}$$

В уравнении (3.19) тензор U_{ml} инвариантен по отношению к группе ортогональных поворотов. Это обстоятельство наводит на мысль, что если аналогично (3.19) разложить градиент деформации, то из него можно выделить некоторую вполне определенную величину, с помощью которой можно осуществить однозначную параметризацию состояния деформации рассматриваемого тела. Необходимо отметить, что градиенты деформации не являются тензорными величинами, поскольку их тензорные индексы k и K связаны с двумя различными координатными системами. С помощью ортогональных матриц

$$g_{kK} = \mathbf{i}_k \cdot \mathbf{I}_K \tag{3.20}$$

они могут быть спроецированы в одну из двух координатных систем:

$$x_{K,\,L} = g_{kK}x_{k,\,L}, \tag{3.21}$$

$$X_{k,\,l} = g_{kK}X_{K,\,l}. \tag{3.22}$$

Здесь $x_{K,\,L}$ и $X_{k,\,l}$ — тензорные величины, и, следовательно, для них возможно разложение (3.19):

$$x_{K,\,L} = R_{KM}U_{ML}, \tag{3.23}$$

$$X_{k,\,l} = r_{km}u_{ml}. \tag{3.24}$$

С другой стороны, ясно, что если с помощью величин U_{ML}, u_{ml} можно параметризовать состояние деформации, то это можно сделать и с помощью величин

$$C_{KL} = U_{MK}U_{ML}, \tag{3.25}$$

$$c_{kl} = u_{mk}u_{ml}, \tag{3.26}$$

которые представляют собой соответственно тензоры конечной деформации Грина и Коши. Они связаны с градиентами де-

формации посредством равенств

$$C_{KL}=U_{MK}U_{ML}=R_{MN}x_{N,K}R_{MS}x_{S,L}=R_{MN}R_{MS}g_{nN}g_{sS}x_{n,K}x_{s,L}=$$
$$=\delta_{NS}g_{nN}g_{sS}x_{n,K}x_{s,L}=g_{nN}g_{sN}x_{n,K}x_{s,L}=\delta_{ns}x_{n,K}x_{s,L}=x_{k,K}x_{k,L}. \quad (3.27)$$

$$c_{kl}=u_{mk}u_{ml}=r_{mn}X_{n,k}r_{ms}X_{s,l}=r_{mn}r_{ms}X_{n,k}X_{s,l}=$$
$$=g_{nN}g_{nS}X_{N,k}X_{S,l}=\delta_{NS}X_{N,k}X_{S,l}=\breve{X}_{N,k}X_{N,l}. \quad (3.28)$$

В случае тождественности основного и деформированного состояний тензоры деформации Грина и Коши сводятся к единичным тензорам

$$C_{KL}=\delta_{KL}, \quad c_{kl}=\delta_{kl}. \quad (3.29)$$

В определенных случаях удобно, чтобы тензоры деформации обращались в нуль при «нулевой» деформации. Это условие выполнено для тензоров деформации Лагранжа E_{KL} и

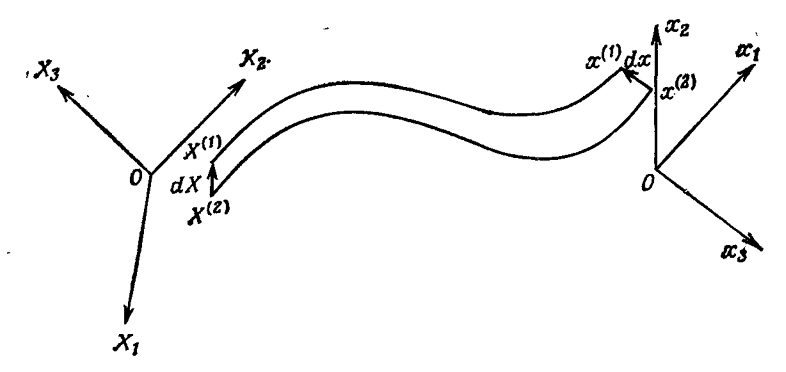


Рис. 2.

Эйлера $\tilde{E}_{kl}$, которые связаны с тензорами C_{KL} и c_{kl} равенствами

$$E_{KL}=\frac{1}{2}(C_{KL}-\delta_{KL}), \quad \tilde{E}_{kl}=\frac{1}{2}(\delta_{kl}-c_{kl}). \quad (3.30)$$

Геометрический смысл определенных таким образом тензоров деформации можно понять, если рассмотреть изменение длины бесконечно малого вектора при переходе тела из основного состояния в деформированное (рис. 2). Квадрат расстояния между точками $x^{(1)}$ и $x^{(2)}$ в деформированном состоянии, которые в основном состоянии тела занимают положения $X^{(1)}$ и $X^{(2)}$, можно выразить с помощью координат направленного отрезка $X^{(1)}-X^{(2)}$:

$$ds^2=dx_k\,dx_k=x_{k,K}x_{k,L}\,dX_K\,dX_L=C_{KL}\,dX_K\,dX_L, \quad (3.31)$$
$$dX_K=X_K^{(1)}-X_K^{(2)}.$$

Из этого равенства видно, что если область b параметризовать с помощью материальных координат, то тензор деформации Грина будет метрическим тензором в этой области.

Аналогично тензор деформации Коши можно рассматривать как метрический тензор в области B:

$$dS^2 = dX_K\, dX_K = X_{K,k} X_{K,l}\, dx_k\, dx_l = c_{kl}\, dx_k\, dx_l. \tag{3.32}$$

Изменение расстояния между точками $X^{(1)}$ и $X^{(2)}$ при переходе тела из основного в деформированное состояние представляется уравнениями

$$ds^2 - dS^2 = dx_k\, dx_k - dX_K\, dX_K = (x_{k,K} x_{k,L} - \delta_{KL})\, dX_K\, dX_L = \\ = 2E_{KL}\, dX_K\, dX_L, \tag{3.33}$$

$$ds^2 - dS^2 = dx_k\, dx_k - dX_K dX_K = (\delta_{kl} - X_{K,k} X_{K,l})\, dx_k\, dx_l = \\ = 2\widetilde{E}_{kl}\, dx_k\, dx_l. \tag{3.34}$$

При деформации любая материальная точка перемещается в пространстве. Векторное поле, определенное равенством

$$\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X} + \mathbf{p}, \tag{3.35}$$

представляет собой поле перемещений (рис. 1).

Если x_k, определенное равенством (3.35), подставить в выражения для тензоров деформации Грина и Коши (3.27), (3.28), то получим

$$C_{KL} = (U_{K,L} + U_{L,K} + U_{K,M} U_{M,L} + \delta_{KL}), \tag{3.36}$$

$$c_{kl} = (\delta_{kl} - u_{k,l} - u_{l,k} - u_{k,m} u_{m,l}). \tag{3.37}$$

С помощью соотношений (3.36), (3.37) выражения для тензоров деформации Лагранжа и Эйлера можно записать в виде

$$E_{KL} = \frac{1}{2}(U_{K,L} + U_{L,K} + U_{K,M} U_{M,L}). \tag{3.38}$$

$$\widetilde{E}_{kl} = \frac{1}{2}(u_{k,l} + u_{l,k} + u_{k,m} u_{m,l}). \tag{3.39}$$

Отсюда видно, что выражения для тензоров деформации Лагранжа и Эйлера содержат член, который нелинеен по отношению к градиентам поля перемещений. При малых деформациях этим членом можно пренебречь. Полученный таким образом тензор называется тензором бесконечно малой деформации

$$\varepsilon_{KL} = \frac{1}{2}(u_{K,L} + u_{L,K}). \tag{3.40}$$

В этом случае целесообразно, чтобы материальная и пространственная системы координат совпадали. Поэтому выражения (3.38) и (3.39) приводят к виду, соответствующему одному и тому же тензору бесконечно малой деформации.

3.3. Микродеформация. Тензоры микродеформации

Реальные тела в микроскопическом масштабе являются неоднородными (негомогенными). Они обладают сложной композиционной структурой. При определенных условиях микродвижения отдельных микроэлементов оказывают влияние на макроскопическое поведение тела. В этих случаях необходимо рассматривать дополнительные кинематические поля. Изложим кинематику микронегомогенных сред в варианте, предложенном Ерингеном [55, 57—59].

Допустим, что элементарный объем $dv \subset b$ занят n микроэлементами, каждый из котрых можно параметризовать с помощью микрокоординат $\xi^{(\alpha)}$, $\alpha = 1, 2, \ldots, n$, заданных в системе координат, неподвижно связанной с центром масс элементарного объема dv. Между материальными микрокоординатами $\zeta_K^{(\alpha)}$ и пространственными микрокоординатами $\xi_k^{(\alpha)}$ существует связь:

$$\xi_k^{(\alpha)} = \xi_k^{(\alpha)}\left(X_K, \zeta_K^{(\alpha)}, t\right). \tag{3.41}$$

Микрокоординаты $\zeta_K^{(\alpha)}$ являются малыми величинами, и выражение (3.41) можно разложить в ряд Тейлора с точностью до величин первого порядка по $\zeta_K^{(\alpha)}$:

$$\xi_k^{(\alpha)} = \chi_{kK}^{(\alpha)}\left(X_L, t\right)\zeta_K^{(\alpha)}, \tag{3.42}$$

где

$$\chi_{kK}^{(\alpha)} = \left.\frac{\partial \xi_k^{(\alpha)}}{\partial \zeta_K^{(\alpha)}}\right|_{\zeta_K^{(\alpha)}=0}.$$

Величина $\chi_{kK}^{(\alpha)}$ называется матрицей микродвижения. Уравнение (3.42) можно разрешить по отношению к материальным микрокоординатам

$$\zeta_K^{(\alpha)} = \varkappa_{Kk}^{(\alpha)}\xi_k^{(\alpha)}, \tag{3.43}$$

где $\varkappa_{Kk}^{(\alpha)}$ — обратная матрица микродвижения. Между прямой и обратной матрицами микродвижения существует соотношение

$$\chi_{kK}^{(\alpha)}\varkappa_{Kl}^{(\alpha)} = \delta_{kl}, \quad \chi_{kK}^{(\alpha)}\varkappa_{Lk}^{(\alpha)} = \delta_{KL}. \tag{3.44}$$

С помощью микрокоординат элемента объема dv (3.3) и микрокоординат (3.42) получаем координаты микроэлемента

$$x_k^{(\alpha)} = x_k\left(X_L, t\right) + \chi_{kK}^{(\alpha)}\left(X_L, t\right)\zeta_K^{(\alpha)} \tag{3.45}$$

Согласно (3.45), квадрат длины элементарной дуги равен

$$\left(ds^{(\alpha)}\right)^2 = \left(C_{KL} + 2\Gamma_{KML}^{(\alpha)}\zeta_M^{(\alpha)} + \chi_{kM,K}^{(\alpha)}\chi_{kN,L}^{(\alpha)}\zeta_M^{(\alpha)}\zeta_N^{(\alpha)}\right)dX_K\,dX_L +$$
$$+ 2\left(\Psi_{KL}^{(\alpha)} + \chi_{kL}^{(\alpha)}\chi_{kM,K}^{(\alpha)}\zeta_M^{(\alpha)}\right)dX_K\,d\zeta_L^{(\alpha)} + \chi_{kK}^{(\alpha)}\chi_{kL}^{(\alpha)}\,d\zeta_K^{(\alpha)}\,d\zeta_L^{(\alpha)}, \tag{3.46}$$

где

$$\psi^{(\alpha)}_{KL} = x_{k,\,K}\chi^{(\alpha)}_{kL}, \quad \Gamma^{(\alpha)}_{KLM} = x_{k,\,K}\chi^{(\alpha)}_{kL,\,M} \tag{3.47}$$

являются тензорами микродеформации.

В теории микроконтинуума, развитой Ерингеном, рассматривается случай, когда все микроэлементы характеризуются одним и тем же микродвижением:

$$\chi^{(\alpha)}_{kK} = \chi_{kK}, \quad \alpha = 1, 2, \ldots, n. \tag{3.48}$$

Однако с физической точки зрения представляется возможной ситуация, когда каждый микроэлемент характеризуется своим индивидуальным микродвижением.

Если микроэлементы являются недеформируемыми, микродвижения представляются ортогональными матрицами

$$\chi^{(\alpha)}_{kK} = \left(\chi^{(\alpha)}_{kK}\right)^{-1}. \tag{3.49}$$

Микрополярными средами называют тела с одним микроэлементом, микродвижение которого представляется уравнениями

$$\xi = \zeta - \zeta \times \mathbf{\Phi}, \quad \zeta = \xi + \xi \times \boldsymbol{\phi}, \tag{3.50}$$

где $\mathbf{\Phi}$ и $\boldsymbol{\phi}$ векторы пространственного микровращения. В линейной теории $\mathbf{\Phi} \approx \boldsymbol{\phi}$. В координатной записи уравнения (3.50) имеют вид

$$\begin{aligned} \xi_k &= g_{kK}\zeta_K - e_{klm}g_{lL}g_{mM}\zeta_L\Phi_M, \\ \zeta_K &= g_{kK}\xi_k + e_{KLM}g_{lL}g_{mM}\xi_l\varphi_m. \end{aligned} \tag{3.51}$$

С помощью уравнений (3.41), (3.42) и (3.51) получаем матрицы микродвижения

$$\begin{aligned} \chi_{kK} &= g_{kK} - e_{klm}g_{lK}g_{mM}\Phi_M, \\ \chi_{Kk} &= g_{kK} + e_{KLM}g_{kL}g_{mM}\varphi_m. \end{aligned} \tag{3.52}$$

Из определяющих уравнений (3.47) и уравнений (3.52) получаем следующие выражения для тензоров микродеформации:

$$\begin{aligned} \psi_{KL} = x_{k,\,K}(g_{kL} - e_{klm}g_{lL}g_{mM}\Phi_M) = (g_{kK} + u_{k,\,K}) \times \\ \times (g_{kL} - e_{klm}g_{lL}g_{mM}\Phi_M) = \delta_{KL} + u_{L,\,K} - e_{KLM}\Phi_M - \\ - e_{RLM}u_{R,\,K}\Phi_M. \end{aligned} \tag{3.53}$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{KLM} = x_{k,\,K}\chi_{kL,\,M} = (g_{kK} + u_{k,\,K})\, e_{klm}g_{lL}g_{mN}\Phi_{N,\,M} = \\ = e_{KLN}\Phi_{N,\,M} + e_{RLM}u_{R,\,K}\Phi_{N,\,M}. \end{aligned} \tag{3.54}$$

В линейном варианте теории квадратичными членами можно пренебречь:

$$\psi_{KL} = \delta_{KL} + u_{L,\,K} - e_{KLM}\Phi_M, \tag{3.55}$$

$$\Gamma_{KLM} = e_{KLN}\Phi_{N,\,M}. \tag{3.56}$$

4. Законы сохранения

В рассматриваемой нами сплошной среде можно определить разные по своей физической природе поля. Под действием внешних или внутренних факторов они меняются во времени. Динамика протекающих изменений подчиняется законам сохранения, которые представляют собой фундаментальные законы природы. Наиболее часто используемые в механике сплошных сред законы сохранения связаны со следующими свойствами: с сохранением массы, с балансом количества движения, с балансом момента количества движения, с сохранением энергии, с балансом энтропии, с сохранением электрического заряда.

Наиболее общим образом законы сохранения для данного тела A можно представить интегралами по объему, которые имеют обычно следующий общий вид:

$$\int\limits_{V_A} \Phi\left(\mathbf{F}^{(1)}, \mathbf{F}^{(2)}, \ldots, \mathbf{F}^{(n)}, \frac{D}{Dt}\mathbf{F}^{(1)}, \frac{D}{Dt}\mathbf{F}^{(2)}, \ldots, \frac{D^m}{Dt^m}\mathbf{F}^{(1)}, \frac{D^m}{Dt^m}\mathbf{F}^{(2)}, \ldots, \frac{D^m}{Dt^m}\mathbf{F}^{(n)}\right) dV = 0, \qquad (4.1)$$

где $\mathbf{F}^{(i)}$ — величины различной тензорной размерности, определенные в области B.

Согласно принципу локальности, основные законы механики действительны не только для рассматриваемого тела, но и для каждой из его частей, какой бы малой она ни была. Из принципа локальности следует, что подынтегральная функция в интеграле (4.1) тождественно равна нулю:

$$\Phi\left(\mathbf{F}^{(1)}, \mathbf{F}^{(2)}, \ldots, \mathbf{F}^{(n)}, \frac{D}{Dt}\mathbf{F}^{(1)}, \frac{D}{Dt}\mathbf{F}^{(2)}, \ldots, \frac{D^m}{Dt^m}\mathbf{F}^{(1)}, \frac{D^m}{Dt^m}\mathbf{F}^{(2)}, \ldots, \frac{D^m}{Dt^m}\mathbf{F}^{(n)}\right) = 0. \qquad (4.2)$$

Принцип локальности представляет собой некоторую идеализацию. В действительности рассматриваемый объем не может быть произвольно малым, так как для микрообъектов проявляются качественно новые свойства, которые несовместимы с классическими представлениями механики сплошных

сред. В последние годы интенсивно развиваются нелокальные модели деформируемых сред, в которых не используется принцип локальности.

4.1. Закон сохранения массы

С каждым телом связана определенная масса, которая является положительной и аддитивной величиной. Если $M(A)$ — масса тела A, а $M(B)$ — масса тела B, то масса составного тела равна[1])

$$M(A \cup B) \neq M(A) + M(B), \quad A \cap B = \varnothing. \tag{4.3}$$

Распределение массы в сплошном теле определяется плотностью массы

$$\rho(x, t) = \lim_{\Delta \mathrm{v} \to 0} \frac{M(\Delta \mathrm{v})}{\Delta \mathrm{v}}, \quad x \in \Delta \mathrm{v}. \tag{4.4}$$

Согласно свойствам (4.3) и (4.4), массу данного тела A с объемом v можно представить интегралом

$$M(A) = \int_{\mathrm{v}} \rho(x_k, t)\, d\mathrm{v}. \tag{4.5}$$

В соответствии с глобальной формулировкой закона сохранения массы при деформации данного тела его масса не меняется:

$$M(A) = \int_{\mathrm{v}} \rho(x_k, t)\, d\mathrm{v} = \int_{V} \rho_0(X_K, t_0)\, dV, \quad t \in [t_0, \infty). \tag{4.6}$$

Здесь через ρ_0 и V обозначены соответственно плотность массы и объем тела в начальный момент времени $t = t_0$.

С помощью преобразования (3.3) интеграл в левой части равенства (4.6) можно определить в области B; тогда для закона сохранения массы получаем

$$\int_{V} [\rho(X_K, t)J - \rho_0(X_K, t_0)]\, dV = 0. \tag{4.7}$$

Из принципа локальности следует, что подынтегральная функция в (4.7) тождественно равна нулю:

$$\rho(X_K, t)J = \rho_0(X_K, t_0), \tag{4.8}$$

что является локальной формулировкой закона сохранения массы. Другую локальную формулировку этого закона можно получить, если подействовать на обе части равенства (4.8) оператором материальной производной и воспользоваться вы-

[1]) Здесь и далее релятивистские эффекты не рассматриваются. — *Прим. перев.*

ражением (3.11):

$$\frac{D}{Dt}\rho + \rho v_{k,k} = 0. \tag{4.9}$$

Если в уравнении (4.9) функцию ρ снова задать в области b, то с помощью соотношеиия (3.12) приходим к новой локальной формулировке закона сохранения массы

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + (\rho v_k)_{,k} = 0. \tag{4.10}$$

Обозначим через g плотность данной величины G, отнесенную к единице массы:

$$g = \lim_{\Delta M \to 0} \frac{G(\Delta M)}{\Delta M}. \tag{4.11}$$

Из закона сохранения массы следует тождество

$$\frac{D}{Dt}\int_{\mathrm{v}} \rho g\, d\mathrm{v} = \int_{\mathrm{v}} \rho \frac{D}{Dt} g\, d\mathrm{v}. \tag{4.12}$$

Для того чтобы доказать это утверждение, интеграл в левой части (4.12) следует задать в области B, а затем воспользоваться законом сохранения массы в формулировке (4.8) и снова вернуться в область b. При последовательном совершении этих действий получаем

$$\frac{D}{Dt}\int_{\mathrm{v}} \rho g\, d\mathrm{v} = \frac{D}{Dt}\int_{\mathrm{V}} J\rho g\, d\mathrm{V} = \int_{\mathrm{v}} \rho \frac{D}{Dt} g\, d\mathrm{v}. \tag{4.13}$$

4.2. Закон сохранения количества движения. Тензоры иапряжений

Согласно второму закону классической механики, имеет место равенство

$$\frac{D}{Dt} P_k = F_k, \tag{4.14}$$

где

$$P_k = \int_{\mathrm{v}} \rho v_k\, d\mathrm{v} \tag{4.15}$$

есть количество движения тела, а F_k — сумма всех действующих на него сил.

Силы, которые действуют на данное тело, могут быть объемными или поверхностными. Объемные силы представляются в виде интегралов по объему рассматриваемого тела. Они включают дальнодействующие силы, которые действуют между частицами данного тела и частицами окружающих его других тел. Примером такого вида сил являются электромагнитные и гравитационные силы. Поверхностные силы пред-

ставляются в виде интегралов по поверхности данного тела. Они включают в себя короткодействующие силы взаимодействия между частицами. По этой причине их называют также контактными силами. На основе сказанного выше результирующую силу F_k можно представить в виде

$$F_k = \int_s t_k^{(n)} \, |ds| + \int_V \rho f_k \, dV, \tag{4.16}$$

где через $t_k^{(n)}$ обозначена плотность поверхностных сил, действующих на элемент поверхности ds с единичным вектором нормали $\mathbf{n}$. Через f_k обозначена плотность объемных сил, отнесенная к единице массы. Величины $t_k^{(n)}$ и f_k являются ограниченными и непрерывными функциями соответственно на поверхности и в объеме тела. Подставляя выражения (4.15) и (4.16) в (4.14) и используя (4.12), получаем

$$\int_V \rho \frac{D}{Dt} v_k \, dV = \int_s t_k^{(n)} \, |ds| + \int_V \rho f_k \, dV. \tag{4.17}$$

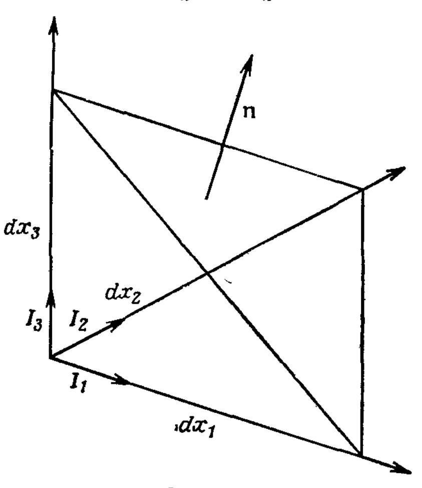


Рис. 3.

Рассмотрим элементарный тетраэдр (рис.3), три ребра которого параллельны координатным осям и имеют длины Δx_1, Δx_2, Δx_3. Через $\Delta s_1 = \Delta x_2 \Delta x_3$, $\Delta s_2 = \Delta x_3 \Delta x_1$, $\Delta s_3 = \Delta x_1 \Delta x_2$ обозначим площади граней тетраэдра, которые перпендикулярны соответственно базисным векторам $\mathbf{i}_1$, $\mathbf{i}_2$ и $\mathbf{i}_3$, а через $\Delta \mathbf{s} = |\Delta \mathbf{s}| \mathbf{n}$ обозначим вектор площади четвертой грани, которая лежит на поверхности, пересекающей три координатные оси. Допустим, что вектор $\mathbf{n}$ ориентирован наружу, так что между $\Delta \mathbf{s}$ и Δs_k существует связь

$$\Delta \mathbf{s} = \Delta s_1 \mathbf{i}_1 + \Delta s_2 \mathbf{i}_2 + \Delta s_3 \mathbf{i}_3. \tag{4.18}$$

С помощью теоремы о среднем значении из соотношения (4.17) получаем

$$\left(\rho \frac{D}{Dt} v_k - \rho f_k\right)\Big|_\xi \Delta V = t_k^{(n)}(\zeta) \, |\Delta \mathbf{s}| - t_k^{(1)}(\zeta_1) \, \Delta s_1 - t_k^{(2)}(\zeta_2) \, \Delta s_2 - t_k^{(3)}(\zeta_3) \, \Delta s_3, \tag{4.19}$$

где $\xi \in \Delta V$, $\zeta \in \Delta s$, $\zeta_1 \in \Delta s_1$, $\zeta_2 \in \Delta s_2$, $\zeta_3 \in \Delta s_3$.

Когда размеры тетраэдра стремятся к нулю, отношение $\Delta v/|\Delta s|$ также стремится к нулю, откуда следует, что поверхностные силы находятся в равновесии:

$$t_k^{(n)}|ds| = t_k^{(1)} ds_1 + t_k^{(2)} ds_2 + t_k^{(3)} ds_3. \quad (4.20)$$

Если мы положим $t_{lk} = t_k^{(l)}$ и используем соотношение (4.18), то уравнение (4.20) можно представить в виде

$$t_k^{(n)} = t_{lk} n_l. \quad (4.21)$$

Величина t_{lk} представляет собой тензор напряжений Коши.

С помощью равенства (4.20) закон сохранения количества движения можно представить уравнением

$$\int_v \rho \frac{D}{Dt} v_k \, dv = \int_s t_{lk} \, ds_l + \int_v \rho f_k \, dv. \quad (4.22)$$

С помощью теоремы Гаусса — Остроградского интеграл по поверхности в уравнении (4.22) преобразуется в интеграл по объему:

$$\int_v \left[\rho \left(\frac{D}{Dt} v_k - f_k\right) - t_{lk,\,l}\right] dv = 0. \quad (4.23)$$

Из принципа локальности следует, что подынтегральная функция в соотношении (4.23) тождественно равна нулю:

$$\rho \left(\frac{D}{Dt} v_k - f_k\right) - t_{lk,\,l} = 0. \quad (4.24)$$

Это уравнение представляет собой локальную формулировку закона сохранения количества движения.

Уравнение (4.24) вместе с другими уравнениями используется при решении различных граничных задач. Поверхность дефромированного тела, на которой задаются граничные условия, иногда неизвестна и является тогда частью искомого решения. Потому определенную пользу иногда приносит переформулировка граничной задачи с области b на область B; при этом граничные условия переносятся с поверхности s деформированного тела на поверхность S недеформированного тела.

При деформации тела каждый материальный элемент поверхности dS_K преобразуется в пространственный элемент поверхности ds_k. Связь между dS_K и ds_k задается соотношениями [135]

$$ds_k = J X_{K,\,k} \, dS_K, \quad dS_K = J^{-1} x_{k,\,K} \, ds_k. \quad (4.25)$$

После перехода в уравнении (4.22) от области b к области B с помощью (4.8) и (4.25) получаем следующую глобальную

формулировку закона сохранения количества движения:

$$\int\limits_V \rho_0 \frac{D}{Dt} v_k \, dV = \int\limits_S T_{Kk} \, dS_K + \int\limits_V \rho_0 f_k \, dV, \qquad (4.26)$$

где

$$T_{Kk} = J t_{kl} X_{K,l} \qquad (4.27)$$

есть первый тензор напряжений Пиолы. Локальная формулировка закона сохранения количества движения в области B задается уравнением

$$\rho_0 \frac{D}{Dt} v_k = T_{Kk,K} + \rho_0 f_k. \qquad (4.28)$$

Здесь T_{Kk} не является истинным тензором, так как его тензорные индексы принадлежат разным координатным системам. Иногда удобнее работать со вторым тензором напряжений Пиолы, который определяется равенством

$$T_{KL} = T_{Kk} X_{L,k} \qquad (4.29)$$

и представляет собой истинный тензор, поскольку оба его тензорных индекса принадлежат материальной системе координат.

При формулировке закона сохранения количества движения не были учтены внутренние степени свободы. Причина заключается в том, что микродвижение рассматривается по отношению к координатной системе, неподвижно связанной с центром тяжести элементарного объема $d\mathrm{v}$, а, как известно, количество движения механической системы в системе центра тяжести равно нулю.

4.3. Закон сохранения момента количества движения

В соответствии с законом сохранения момента количества движения имеет место равенство

$$\frac{D}{Dt} B_k = N_k, \qquad (4.30)$$

где B_k — момент количества движения, а N_k — сумма всех действующих моментов сил. В случае микрополярных тел B_k — сумма момента количества движения, связанного с макроскопическим и микроскопическим движением:

$$B_k = \int\limits_{\mathrm{v}} \rho e_{klm} x_l v_m \, d\mathrm{v} + \int\limits_{\mathrm{v}} J_{kl} \frac{D}{Dt} \varphi_l \, d\mathrm{v}. \qquad (4.31)$$

В выражении (4.31) величина

$$J_{kl} = \sum_{\alpha} \rho \left(\xi_m^{(\alpha)} \xi_m^{(\alpha)} \delta_{kl} - \xi_k^{(\alpha)} \xi_l^{(\alpha)} \right) \qquad (4.32)$$

представляет собой тензор микроинерции, который определяется геометрией компонент. Чаще всего в микрополярной теории используется модель микроэлементов, имеющих вид палочек, для которых

$$J_{kl} = \rho r^2 \delta_{kl}, \tag{4.33}$$

где r — инерционный радиус микроэлементов.

Величина N_k представляет собой сумму момента поверхностных сил

$$N_k^{(1)} = \int_s e_{klm} x_l t_{nm}\, ds_n, \tag{4.34}$$

момента объемных сил

$$N_k^{(2)} = \int_V e_{klm} x_l \rho f_m\, dV, \tag{4.35}$$

моментов, распределенных на поверхности,

$$N_k^{(3)} = \int_s M_k^{(n)} |ds| \tag{4.36}$$

и моментов, распределенных в объеме,

$$N_k^{(4)} = \int_V \rho l_k\, dV. \tag{4.37}$$

Величина $M_k^{(n)}$ в выражении (4.36) представляет собой поверхностный момент, действующий на единичный элемент поверхности с вектором нормали $\mathbf{n}$, а l_k — плотность объемного момента, отнесенная к единице массы.

Аналогично тому как были определены тензоры напряжений, здесь можно ввести соответственно тензор момента Коши m_{kl}, первый тензор момента Пиолы M_{Kk} и второй тензор момента Пиолы M_{KL}.

С помощью введенных величин закон сохранения момента количества движения может быть выражен в следующей глобальной формулировке:

$$\frac{D}{Dt}\int_V \rho \left(e_{klm} x_l v_m + r^2 \frac{D}{Dt}\varphi_k\right) dV = \int_s (e_{klm} x_l t_{nm} + m_{nk})\, ds_n + \int_V \rho\, (e_{klm} x_l f_m + l_k)\, dV. \tag{4.38}$$

Используя в соотношении (4.38) теорему Гаусса — Остроградского и закон сохранения количества движения (4.23), получаем

$$\int_V \left(\rho r^2 \frac{D^2}{Dt^2}\varphi_k - m_{lk,l} - e_{klm} t_{lm} - \rho l_k\right) dV = 0. \tag{4.39}$$

Локальная формулировка закона сохранения момента количества движения, которая следует из принципа локальности и из глобального уравнения (4.39), имеет вид

$$\rho r^2 \frac{D^2}{Dt^2} \varphi_k = m_{lk,l} + e_{klm} t_{lm} + \rho l_k. \tag{4.40}$$

В классической теории сплошных сред предполагают, что $r^2 = m_{kl} = l_k = 0$; это приводит к симметричности тензора напряжения Коши:

$$e_{klm} t_{lm} = 0 \Rightarrow t_{lk} = t_{kl}. \tag{4.41}$$

4.4. Закон сохранения энергии. Первое начало термодинамики

В силу закона сохранения энергии, который является и первым началом термодинамики, скорость изменения полной энергии E определяется мощностью внешних сил W и количеством тепла Q, получаемым телом за единицу времени:

$$\frac{D}{Dt} E = W + Q. \tag{4.42}$$

Полная энергия представляет собой сумму кинетической энергии

$$K = \int_{\mathrm{v}} \frac{1}{2} \rho (v_k v_k + r^2 \dot{\varphi}_k \dot{\varphi}_k) \, d\mathrm{v} \tag{4.43}$$

и внутренней энергии

$$U = \int_{\mathrm{v}} \rho e \, d\mathrm{v}, \tag{4.44}$$

где e — плотность внутренней энергии.

Мощность внешних сил W представляет собой работу, которую совершают за единицу времени поверхностные силы

$$W^{(1)} = \int_{\mathrm{v}} t_{lk} v_k \, ds_l, \tag{4.45}$$

объемные силы

$$W^{(2)} = \int_{\mathrm{v}} \rho f_k v_k \, d\mathrm{v}, \tag{4.46}$$

поверхностные моменты

$$W^{(3)} = \int_{s} m_{kl} \frac{D}{Dt} \varphi_l \, ds_k \tag{4.47}$$

и объемные моменты

$$W^{(4)} = \int_{\mathrm{v}} \rho l_k \frac{D}{Dt} \varphi_k \, d\mathrm{v}. \tag{4.48}$$

Количество тепла, которое тело получает за единицу времени, представляет собой сумму двух частей — тепла, полученного при контактном взаимодействии с другими телами

$$Q^{(1)} = \int\limits_S h_k\, ds_k, \tag{4.49}$$

которое характеризуется плотностью потока тепла h_k, и тепла, полученного при объемном взаимодействии с другими телами

$$Q^{(2)} = \int\limits_V \rho \overset{*}{e}\, dv, \tag{4.50}$$

которое характеризуется плотностью тепловых источников $\overset{*}{e}$. Примером объемного теплового взаимодействия является тепловое излучение.

Из соотношений (4.42)—(4.50) следует уравнение

$$\frac{D}{Dt}\int\limits_V \frac{1}{2}\rho\left(v_k v_k + r^2\dot{\varphi}_k\dot{\varphi}_k + e\right) dv = \int\limits_S \left(t_{lk}v_k + m_{lk}\dot{\varphi}_k + h_l\right) ds_l + \\ + \int\limits_V \rho\left(f_k v_k + l_k\dot{\varphi}_k + \overset{*}{e}\right) dv. \tag{4.51}$$

Преобразуя поверхностные интегралы в уравнении (4.51) в объемные с помощью теоремы Гаусса — Остроградского и используя принцип локальности, приходим к уравнению

$$v_k\left(\rho\frac{D}{Dt}v_k - t_{lk,\,l} - \rho f_k\right) + \dot{\varphi}_k\left(\rho r^2\ddot{\varphi}_k - m_{lk,\,l} - \rho l_k\right) - \\ - e_{klm}t_{lm} + \rho\frac{D}{Dt}e = t_{kl}\left(v_{l,\,k} - e_{mkl}\dot{\varphi}_m\right) + m_{kl}\dot{\varphi}_{l,\,k} + h_{k,\,k} + \rho\overset{*}{e}. \tag{4.52}$$

Из закона сохранения количества движения и закона сохранения момента количества движения следует, что выражения в скобках в левой части уравнения (4.52) тождественно равны нулю. Следовательно, локальную формулировку закона сохранения энергии можно представить с помощью уравнения

$$\rho\frac{D}{Dt}e = t_{kl}\tilde{d}_{lk} + m_{kl}\dot{\varphi}_{l,\,k} + h_{k,\,k} + \rho\overset{*}{e}, \tag{4.53}$$

где

$$\tilde{d}_{lk} = v_{l,\,k} - e_{mkl}\dot{\varphi}_m. \tag{4.54}$$

При малых деформациях имеем

$$\tilde{d}_{lk} = \frac{D}{Dt}\tilde{\varepsilon}_{lk}, \tag{4.55}$$

где

$$\tilde{\varepsilon}_{lk} = u_{l,\,k} - e_{mkl}\varphi_m \tag{4.56}$$

представляет собой тензор бесконечно малой микрополярной деформации.

Если предположить, что в рассматриваемой среде не действуют поверхностные и объемные моменты, $m_{kl} = l_k = 0$, и пространственное микровращение совпадает с макровращением:

$$\frac{D}{Dt}\varphi_k = \frac{1}{2}e_{klm}v_{l,m}, \tag{4.57}$$

то из (4.53) следует классическая локальная формулировка закона сохранения энергии

$$\rho\frac{D}{Dt}e = t_{kl}v_{l,k} + h_{k,k} + \rho\overset{*}{e}. \tag{4.58}$$

С помощью определения тензора конечной деформации Грина (3.27) и условия симметричности тензора напряжения (4.41) в случае неполярной среды получаем следующую локальную формулировку закона сохранения энергии:

$$\rho\frac{D}{Dt}e = \frac{1}{2}t_{kl}X_{K,k}X_{L,l}\frac{D}{Dt}C_{KL} + h_{k,k} + \rho\overset{*}{e} \tag{4.59}$$

Закон сохранения энергии можно записать и в материальной системе координат. В этом случае

$$\rho_0\frac{D}{Dt}e = \frac{1}{2}T_{KL}\frac{D}{Dt}C_{KL} + h_{K,K} + \rho_0\overset{*}{e}, \tag{4.60}$$

где

$$h_K = Jh_kX_{K,k} \tag{4.61}$$

есть тепловой поток, связанный с материальной поверхностью тела.

4.5. Баланс энтропии

4.5.1. Локально-равновесная энтропия

Согласно локальной формулировке (4.59) закона сохранения энергии, для неполярного тела имеет место уравнение

$$de - \frac{1}{2\rho_0}T_{KL}\,dC_{KL} = \delta Q, \tag{4.62}$$

где

$$de = \frac{D}{Dt}e\,dt, \quad dC_{KL} = \frac{D}{Dt}C_{KL}\,dt,$$

$$\delta Q = \left(\frac{1}{\rho_0}h_{K,K} + \overset{*}{e}\right)dt, \tag{4.63}$$

представляют собой соответственно изменение плотности внутренней энергии, изменение тензора деформации Грина и количество тепла, полученное единицей массы за бесконечно малый интервал времени dt.

Рассматриваемую локальную систему, заключенную в объем dv, будем называть локально-равновесной, если тензор напряжения Пиолы зависит только от мгновенных значений плотности внутренней энергии и тензора деформации Грина:

$$T_{KL} = T_{KL}(e, C_{MN}). \tag{4.64}$$

При сделанном предположении (4.64) выражение (4.62) представляет собой пфаффову форму в переменных e и C_{KL}. Как хорошо известно, пфаффова форма допускает существование интегрирующего множителя (разд. 1.3.5). Следовательно, имеет место уравнение

$$d\eta = \frac{de}{\theta} - \frac{1}{2\rho_0\theta} T_{KL}\, dC_{KL}, \tag{4.65}$$

где θ^{-1} — интегрирующий множитель, а η — новая функция, определяемая уравнением

$$d\eta = \delta Q/\theta, \tag{4.66}$$

которая называется плотностью локально-равновесной энтропии. Интегрирующий множитель θ^{-1} представляет собой величину, обратную абсолютной температуре. Согласно второму началу термодинамики, $\theta > 0$.

Так как $d\eta$ является полным дифференциалом, то имеют место равенства

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial\eta}{\partial e}, \quad T_{KL} = -2\rho_0\theta \frac{\partial\eta}{\partial C_{KL}}, \quad \frac{\partial}{\partial C_{KL}}\left(\frac{1}{\theta}\right) = -\frac{\partial}{\partial e} T_{KL}. \tag{4.67}$$

4.5.2. Локально-неравновесная энтропия. Неравенство Клаузиуса — Дюгема

Существуют различные формулировки второго начала термодинамики, которые предлагались в разные периоды развития неравновесной термодинамики. Они отличаются друг от друга не только своей общностью, но и своими основными предпосылками. В последние 20 лет большой популярностью пользуется неравенство Клаузиуса — Дюгема

$$\rho \frac{D}{Dt}\eta - \left(\frac{h_k}{\theta}\right)_{,k} - \frac{\rho \overset{*}{e}}{\theta} \geqslant 0, \tag{4.68}$$

которое в качестве формулировки второго начала термодинамики было впервые использовано в 1963 г. Коулменом и Ноллом при исследовании определяющих уравнений термовязкоупругих сред [39]. Этим они положили начало современному термодинамическому подходу к механике сплошных сред. Обобщение неравенства Клаузиуса — Дюгема на нелокальные среды проведено Грином и Лоусом [68]. Гуртин

и Вилльямс [69] предлагают использовать две различные температуры θ и $\tilde{\theta}$:

$$\rho \frac{D}{Dt} \eta - \left(\frac{h_k}{\theta}\right)_{,k} - \frac{\overset{*}{e}}{\tilde{\theta}} \geqslant 0, \tag{4.69}$$

где $\tilde{\theta}$ — новая температура, названная ими радиационной.

Мюллер [103] предлагает вместо (4.69) использовать неравенство

$$\rho \frac{D}{Dt} \eta - \mathcal{J}^{\eta}_{k,k} + \frac{\rho \overset{*}{e}}{\theta} \geqslant 0, \tag{4.70}$$

где $\mathcal{J}^{\eta}_{k}$ — поток энтропии, который только в случае простых материалов (разд. 4) сводится к

$$\mathcal{J}^{\eta}_{k} = h_k/\theta, \tag{4.71}$$

Для того чтобы изложить предпосылки, с помощью которых можно прийти к неравенству Клаузиуса — Дюгема и его обобщениям, рассмотрим экстенсивную величну G (через g обозначим ее плстность, отнесенную к единице массы):

$$G = \int\limits_{\mathrm{v}} \rho g \, d\mathrm{v}. \tag{4.72}$$

В наиболее общем виде баланс величины G в объеме v можно представить уравнением

$$\frac{D}{Dt} \int\limits_{\mathrm{v}} \rho g \, d\mathrm{v} = \int\limits_{s} \mathcal{J}^{g}_{k} \, ds_k + \int\limits_{\mathrm{v}} \rho \overset{*}{g} \, d\mathrm{v} + \int\limits_{\mathrm{v}} \rho \gamma^{g} \, d\mathrm{v}, \tag{4.73}$$

где $\mathcal{J}^{g}_{k}$ — поток величины G через окружающую объем v поверхность s. Наличие потока является результатом контактного взаимодействия между объемом v и окружающими его телами. Это взаимодействие может быть и объемным. Примером является радиация, которая излучается одним телом и поглощается в объеме других тел. При локализации частиц радиации и фотонов света в теле появляются объемные источники энергии и энтропии. Они являются результатом взаимодействия между поглощающим и излучающим телами. Эффект объемного взаимодействия тела объема v с окружающими его телами учитывается величиной $\overset{*}{g}$. Последний член в правой части уравнения (4.73) представляет собой количество величины G, которое порождается в единицу времени в исследуемом объеме в результате внутренних взаимодействий. Через γ^{g} обозначена плотность внутренних источников величины G.

Если использовать уравнение (4.73) для изучения баланса энтропии, то с помощью теоремы Гаусса-Остроградского и

принципа локальности получаем

$$\rho \frac{D}{Dt}\eta - \mathcal{I}^{\eta}_{k,\,k} - \rho\overset{*}{\eta} = \rho\gamma^{\eta}. \qquad (4.74)$$

Классическая формулировка неравенства Клаузиуса — Дюгема получается из уравнения (4.74) с помощью следующих предположений:

1. Поток энтропии пропорционален потоку тепла:

$$\mathcal{I}^{\eta}_{m} = \mathrm{k}h_{m}. \qquad (4.75)$$

2. Плотность источников энтропии пропорциональна плотности источников тепла:

$$\overset{*}{\eta} = \mathrm{k}\overset{*}{e}. \qquad (4.76)$$

3. Коэффициент пропорциональности k в уравнениях (4.75) и (4.76) — положительная величина. Его обратное значение

$$\theta = \frac{1}{\mathrm{k}} > 0 \qquad (4.77)$$

называется абсолютной температурой.

4. Порождаемая в теле энтропия является неотрицательной величиной:

$$\gamma^{\eta} \geqslant 0. \qquad (4.78)$$

Эти четыре предположения представляют неравновесную формулировку второго начала термодинамики. Последующие обобщения могут быть получены либо с помощью отказа от какого-то из этих предположений, либо заменой его более общим утверждением. Так, например, линейную связь между потоками энтропии и тепла (4.75) можно заменить нелинейной связью. Можно также предположить, что связь между этими двумя потоками является связью интегрального типа с запаздывающим ядром. Разумеется, обобщения подобного типа имеют смысл только в том случае, если это необходимо для описания экспериментальных результатов.

Неравенство Клаузиуса — Дюгема расширяет формулировку второго начала термодинамики не только для локально-неравновесных состояний, но и для локально-равновесных. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим ограничения, которые следуют из этого неравенства при локальном равновесии. С помощью соотношения (4.63) неравенство (4.68) можно представить в виде

$$\rho\theta\gamma^{\eta} = \rho\theta\frac{D}{Dt}\eta - \frac{\delta Q}{dt} + \frac{\theta_{,k}h_k}{\theta} \geqslant 0. \qquad (4.79)$$

Из условия локального равновесия (4.66) и из выражения (4.79) получаем

$$\rho\gamma^{\eta}\theta = \theta_{,k}h_k \geqslant 0.$$

Отсюда видно, что даже тогда, когда в теле существует локальное равновесие, в нем продолжает генерироваться неравновесная энтропия. Причина состоит в контактном тепловом взаимодействии между элементарными объемами. Следовательно, достаточным условием существования глобального равновесия в локально-равновесной среде является равенство нулю градиента температуры. Неравенство (4.80) выражает хорошо известный факт, заключающийся в том, что поток тепла и градиент температуры имеют один и тот же знак, т. е. тепло «течет» от более теплой к более холодной области.

Другое представление второго начала термодинамики можно получить, исключая из выражения (4.79) производную $\delta Q/dt$ с помощью локальной формулировки закона сохранения энергии:

$$\rho \frac{D}{Dt} e - \rho\theta \frac{D}{Dt} \eta - \frac{1}{2} t_{kl} X_{K,k} X_{L,l} \frac{D}{Dt} C_{KL} - \frac{\theta_{,k} h_k}{\theta} \leqslant 0. \quad (4.81)$$

Если ввести величину

$$\psi = e - \theta\eta, \quad (4.82)$$

которая представляет собой плотность свободной энергии, неравенство (4.81) можно представить в виде

$$\rho \frac{D}{Dt} \psi + \rho\eta \frac{D}{Dt} \theta - \frac{1}{2} t_{kl} X_{K,k} X_{L,l} \frac{D}{Dt} C_{KL} - \frac{\theta_{,k} h_k}{\theta} \leqslant 0. \quad (4.83)$$

5. Определяющие уравнения

5.1. Об аксиоматизации механики сплошных сред

Развитие математики и ее значительное проникновение в естественные науки в наше время стимулировало интерес некоторых ученых-математиков к проблеме возможности аксиоматизации естественных наук, в частности механики, и превращение их в соответствующие разделы математики. Идея аксиоматической структуры физики связана с именем Гильберта и представляет собой одну из основных проблем, завещанных им для решения будущим поколениям исследователей. В области механики сплошных сред наибольший интерес представляют попытки аксиоматизации, предпринятые Ноллом.

Основные принципы, которые мы использовали в своем изложении до сих пор, следующие:

1. Принцип непрерывности.
2. Принцип существования основного состояния (нулевой закон термодинамики).
3. Принцип объективности.
4. Принцип локальности.
5. Закон сохранения массы.
6. Закон сохранения количества движения.
7. Закон сохранения момента количества движения.
8. Первое начало термодинамики.
9. Второе начало термодинамики.

Нолл принимает перечисленные принципы в качестве аксиом, добавляя к ним аксиомы, связанные с математическим уточнением таких понятий, как теплота, масса, сила, система.

Интересен вопрос о том, образуют ли упомянутые принципы (аксиомы) замкнутую систему. Для ответа на поставленный вопрос рассмотрим систему математических зависимостей, которые следуют из основных принципов в случае простой неполярной среды. Из уравнений, представляющих законы сохранения, и неравенства Клаузиуса—Дюгема имеем

$$\rho_0 = J\rho, \tag{5.1}$$

$$\rho \frac{D}{Dt} v_k = t_{lk,\,l} + \rho f_k, \tag{5.2}$$

$$t_{kl} = t_{lk}, \tag{5.3}$$

$$\rho \frac{D}{Dt} e = t_{kl} v_{l,\,k} + h_{k,\,k} + \rho \overset{*}{e}, \tag{5.4}$$

$$\rho \frac{D}{Dt}\eta - \left(\frac{h_k}{\theta}\right)_{,k} - \rho\frac{\dot{e}}{\theta} \geqslant 0. \qquad (5.5)$$

Так как число неизвестных переменных 22, а в нашем распоряжении только 8 уравнений и одно неравенство, представленные принципы-аксиомы не в состоянии предложить замкнутую математическую систему.

Интуитивно ясно, что различные материалы реагируют различным образом на одно и то же механическое воздействие. С другой стороны, в фундаментальных законах (5.1)—(5.5) не содержится никаких параметров, характеризующих конкретный материал. Поэтому к зависимостям (5.1)—(5.5) следует добавить определенное число уравнений состояния, в которых учтены специфические физические свойства рассматриваемого тела. В термодинамике сплошных сред эти уравнения называются определяющими уравнениями. В связи с попытками аксиоматизации механики сплошных сред можно было бы допустить, что они подчиняются замкнутой системе аксиом. Однако до сих пор попытки исследователей продвинуться в этом направлении оказались безуспешными. Причина, по нашему мнению, состоит в том, что механическое поведение тел отражает физическую структуру материала, которая, согласно диалектическому мировоззрению, неисчерпаема. Типичным примером в этом отношении является то обстоятельство, что один и тот же материал при различных механических воздействиях описывается различными моделями (определяющими уравнениями), т. е. при этом проявляются различные физические факторы.

Так как путь познания состоит в открытии новых закономерностей и уточнении существующих законов, мы обязаны учитывать все большее и большее число элементов, связанных с физической структурой тел. По нашему мнению, неудачи попыток аксиоматизации являются следствием «структурной бесконечности материи». Однако независимо от этого замечания попытки аксиоматизации внесли довольно большой вклад в построение внутренней логики науки, которая называется теперь механикой сплошных сред.

5.2. Основные принципы, которым подчиняются определяющие уравнения

Как уже отмечалось, определяющие уравнения выражают физическую структуру материалов, которая неисчерпаема. По этой причине совокупность математических связей, которые могут представлять собой определяющие уравнения, очень богата. Однако, несмотря на это, они не могут быть совершенно произвольными и подчиняются некоторым основным принципам: принципу взаимной связи, нулевому началу тер-

модинамики, принципу причинности, принципу одинакового присутствия, принципу объективности, принципу материальной симметрии, принципу локальности, принципу затухающей памяти, принципу допустимости.

1. Согласно принципу взаимной связи, сплошная среда имеет разные состояния, которые могут быть параметризованы с помощью определенного числа величин, причем все остальные величины получаются из них с помощью некоторых определяющих зависимостей. Заранее ясно, что выбор базисных величин, которыми параметризуется состояние системы, не является однозначным.

Коларов, Балтов и Бончева [12] вводят понятия реактивных и активных переменных. С помощью первых параметризуется реакция материалов на внешние воздействия, а с помощью вторых параметризуются внутренние силы, порожденные внешними воздействиями. Согласно принципу взаимной связи, каждая активная переменная связана с реактивными переменными с помощью определяющей зависимости. Аналогично реактивная переменная зависит от активных переменных через определяющую зависимость.

2. Нулевое начало термодинамики обычно ускользает от внимания многих авторов. Согласно этому закону, любая термодинамическая система имеет по крайней мере одно основное состояние, в котором будет находиться неограниченно долгое время, если она изолирована от влияния внешних тел.

3. Принцип причинности имеет глубокий философский и физический смысл. Этот принцип выражает причинно-следственную связь, присущую миру, в котором мы живем. Согласно этому принципу, любая реактивная переменная $X^{(\alpha)}$, $\alpha = 1, 2, \ldots, n$, может зависеть от настоящих и прошлых значений активных переменных $Y^{(\beta)}$, $\beta = 1, 2, \ldots, m$, но не и от их значений в будущем:

$$X^{(\alpha)}(t) = \underset{s=-\infty}{\overset{s=t}{\mathfrak{X}^{(\alpha)}}}[Y^{(\beta)}(s)], \quad \beta = 1, 2, \ldots, m. \tag{5.6}$$

4. Согласно принципу одинакового присутствия, если некоторая величина присутствует в данной определяющей зависимости в качестве независимой переменной, следует принять, что она участвует и в остальных определяющих зависимостях:

$$\begin{aligned}
Y^{(1)}(t) &= \underset{s=-\infty}{\overset{s=t}{\mathfrak{Y}^{(1)}}}[X^{(1)}(s), X^{(2)}(s), \ldots, X^{(n)}(s)],\\
Y^{(2)}(t) &= \underset{s=-\infty}{\overset{s=t}{\mathfrak{Y}^{(2)}}}[X^{(1)}(s), X^{(2)}(s), \ldots, X^{(n)}(s)],\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (5.7)\\
Y^{(m)}(t) &= \underset{s=-\infty}{\overset{s=t}{\mathfrak{Y}^{(m)}}}[X^{(1)}(s), X^{(2)}(s), \ldots, X^{(n)}(s)].
\end{aligned}$$

Если при экспериментальном исследовании материала окажется, что некоторая переменная не участвует в данной определяющей зависимости, то отсюда не следует, что она не участвует в остальных.

5. Принцип объективности постулирует, что определяющие уравнения сохраняют свою форму при всех эквивалентных движениях сплошной среды. Определение эквивалентных движений дается выражением (3.17). Два эквивалентных движения могут отличаться на произвольное вращение, трансляцию в пространстве и трансляцию во времени. Принцип объективности выражает тот факт, что по отношению к физическим законам все направления и точки пространства и все моменты времени являются равноправными.

В качестве иллюстрации использования принципа объективности рассмотрим случай однородной сплошной среды, в которой градиент деформации, температура и градиент температуры рассматриваются как реактивные переменные, а напряжение, поток тепла, плотность внутренней энергии и плотность энтропии — как активные переменные. В наиболее общей форме определяющие уравнения представляются выражениями

$$
\begin{aligned}
t_{kl} &= \mathop{\mathfrak{T}_{kl}}_{s=-\infty}^{s=t} [x_{n,N}(s);\ \theta(s);\ \theta_{,n}(s)],\\
h_k &= \mathop{\mathfrak{H}_k}_{s=-\infty}^{s=t} [x_{n,N}(s);\ \theta(s);\ \theta_{,n}(s)],\\
e &= \mathop{\mathfrak{E}}_{s=-\infty}^{s=t} [x_{n,N}(s);\ \theta(s);\ \theta_{,n}(s)],\\
\eta &= \mathop{\mathrm{H}}_{s=-\infty}^{s=t} [x_{n,N}(s);\ \theta(s);\ \theta_{,n}(s)].
\end{aligned}
\tag{5.8}
$$

При другом, но эквивалентном движении сплошной среды из соотношения (3.17) для случая $a=0$ получаем связь между деформационными градиентами двух движений

$$\tilde{x}_{l,K}(s) = Q_{lm} x_{m,K}(s). \tag{5.9}$$

Для потока тепла и тензора напряжения действительны аналогичные формулы преобразования

$$\tilde{h}_k = Q_{km} h_m, \tag{5.10}$$

$$\tilde{t}_{kl} = Q_{km} Q_{ln} t_{mn}. \tag{5.11}$$

Плотности внутренней энергии и энтропии, являясь скалярными величинами, сохраняют свои значения при эквивалентном движении. Так как, согласно принципу объективности, определяющие уравнения сохраняют свою форму при

всех эквивалентных движениях, имеем

$$\begin{aligned}
\tilde{t}_{kl} &= \mathop{\mathfrak{T}_{kl}}_{s=-\infty}^{s=t} [Q_{nm}x_{m,N}(s);\ \theta(s);\ Q_{nm}\theta_{,m}(s)],\\
\tilde{h}_k &= \mathop{\mathfrak{H}_k}_{s=-\infty}^{s=t} [Q_{nm}x_{m,N}(s);\ \theta(s);\ Q_{nm}\theta_{,m}(s)],\\
\tilde{e} &= \mathop{\mathfrak{E}}_{s=-\infty}^{s=t} [Q_{nm}x_{m,N}(s);\ \theta(s);\ Q_{nm}\theta_{,m}(s)],\\
\tilde{\eta} &= \mathop{\mathrm{H}}_{s=-\infty}^{s=t} [Q_{nm}x_{m,N}(s);\ \theta(s);\ Q_{nm}\theta_{,m}(s)].
\end{aligned} \tag{5.12}$$

С помощью соотношений (5.10) — (5.12) получаем следующие ограничения на определяющие уравнения:

$$\begin{aligned}
t_{kl} &= Q_{kr}Q_{lp} \mathop{\mathfrak{T}_{rp}}_{s=-\infty}^{s=t} [Q_{nm}x_{m,N}(s);\ \theta(s);\ Q_{nm}\theta_{,m}(s)],\\
h_k &= Q_{kr} \mathop{\mathfrak{H}_r}_{s=-\infty}^{s=t} [Q_{nm}x_{m,N}(s);\ Q(s);\ Q_{nm}\theta_{,m}(s)],\\
e &= \mathop{\mathfrak{E}}_{s=-\infty}^{s=t} [Q_{nm}x_{m,N}(s);\ \theta(s);\ Q_{nm}\theta_{,m}(s)],\\
\eta &= \mathop{\mathrm{H}}_{s=-\infty}^{s=t} [Q_{nm}x_{m,N}(s);\ \theta(s);\ Q_{nm}\theta_{,m}(s)].
\end{aligned} \tag{5.13}$$

Уравнения (5.13) должны выполняться при любой, произвольно зависящей от времени ортогональной матрице $Q_{lm}(s)$. Из полярного разложения деформационного градиента (3.23), (3.24) и равенства (3.25) получаем, что необходимое и достаточное условие того, что ограничения (5.13) будут удовлетворены при произвольном эквивалентном движении, состоит в том, чтобы определяющие уравнения были представимы в виде

$$\begin{aligned}
t_{kl} &= \mathop{\mathfrak{T}_{NM}}_{s=-\infty}^{s=t} [C_{KL}(s);\ \theta(s);\ x_{k,K}\theta_{,k}(s)]\, x_{k,N}x_{l,M},\\
h_k &= \mathop{\mathfrak{H}_N}_{s=-\infty}^{s=t} [C_{KL}(s);\ \theta(s);\ x_{k,K}\theta_{,k}(s)]\, x_{k,N},\\
e &= \mathop{\mathfrak{E}}_{s=-\infty}^{s=t} [C_{KL}(s);\ \theta(s);\ x_{k,K}\theta_{,k}(s)].\\
\eta &= \mathop{\mathrm{H}}_{s=-\infty}^{s=t} [C_{KL}(s);\ \theta(s);\ x_{k,K}\theta_{,k}(s)].
\end{aligned} \tag{5.14}$$

6. Принцип материальной симметрии близок по смыслу к принципу объективности. Согласно этому принципу, определяющие уравнения должны быть инвариантны по отношению

ко всем преобразованиям в лагранжевой системе координат, при которых не меняется симметрия материальной среды. Существенным отличием между двумя принципами является то, что в принципе объективности ограничения на определяющие уравнения вытекают из свойств пространства и времени, тогда как в принципе материальной симметрии ограничения вытекают из свойств материала, из которого построено исследуемое тело. Уравнение

$$\tilde{X}_K = \tilde{R}_{KL} X_L + R_K \tag{5.15}$$

описывает соответствующее инвариантное преобразование. Матрица $\tilde{R}_{KL}$ удовлетворяет условиям ортогональности:

$$\tilde{R}_{KL} \tilde{R}_{LN} = \delta_{KL}, \quad \det\{\tilde{R}_{KL}\} = \pm 1. \tag{5.16}$$

Возможность того, что детерминант матрицы $\tilde{R}_{KL}$ может быть отрицательным, означает, что преобразование (5.15) кроме чистого вращения и трансляции содержит отражение в некоторой плоскости. Совокупность элементов

$$\tilde{\Gamma} : \{\tilde{R}_{KL}^{(1)}, \tilde{R}_{KL}^{(2)}, \ldots, \tilde{R}_{KL}^{(n)}, \tilde{R}_K^{(1)}, \tilde{R}_K^{(2)}, \ldots, \tilde{R}_K^{(m)}\}, \tag{5.17}$$

для которых при применении преобразования (5.15) симметрия материала не меняется, представляет собой группу преобразований, по отношению к которым материальная среда инвариантна.

Если каждый произвольно выбранный вектор $\tilde{R}_K$ принадлежит группе (5.17), то соответствующий материал мы называем гомогенным (однородным). Если каждая произвольно выбранная ортогональная матрица $\tilde{R}_{KL}$ принадлежит группе (5.17), соответствующий материал называем изотропным. Симметрия данного гомогенного материала определяется группой

$$\Gamma : \{\tilde{R}_{KL}^{(1)}, \tilde{R}_{KL}^{(2)}, \ldots, \tilde{R}_{KL}^{(n)}\}. \tag{5.18}$$

В трехмерном пространстве существуют 15 матриц, с помощью которых можно реализовать произвольное дискретное преобразование вида (5.15) [120, 126]:

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{R}_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{D}_1 \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}_2 \equiv \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}_3 \equiv \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{T}_1 \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{T}_2 \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{T}_3 \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{M}_1 \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}_2 \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{S}_1 \equiv \begin{bmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{2}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{S}_2 \equiv \begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

В зависимости от вида матриц материальной симметрии тела различаем 32 кристаллических класса, которые разделяются на 6 систем [1]):

6.1. Триклинная система $\mathbf{\Gamma}^1 : \{\mathbf{I}\}$, $\mathbf{\Gamma}^2 : \{\mathbf{I}, \mathbf{C}\}$.

6.2. Моноклинная система

$\mathbf{\Gamma}^3 : \{\mathbf{I}, \mathbf{R}_1\}$, $\mathbf{\Gamma}^4 : \{\mathbf{I}, \mathbf{D}_1\}$, $\mathbf{\Gamma}^5 : \{\mathbf{I}, \mathbf{C}, \mathbf{R}_1, \mathbf{D}_1\}$.

6.3. Ромбическая система

$\mathbf{\Gamma}^6 : \{\mathbf{I}, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{D}_1\}$, $\mathbf{\Gamma}^7 : \{\mathbf{I}, \mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2, \mathbf{D}_3\}$,

$\mathbf{\Gamma}^8 : \{\mathbf{I}, \mathbf{C}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2, \mathbf{D}_3\}$.

6.4. Тетрагональная система

$\mathbf{\Gamma}^9 : \{\mathbf{I}, \mathbf{D}_3, \mathbf{D}_1\mathbf{T}_3, \mathbf{D}_2\mathbf{T}_3\}$,

$\mathbf{\Gamma}^{10} : \{\mathbf{I}, \mathbf{D}_3, \mathbf{R}_1\mathbf{T}_3, \mathbf{R}_2\mathbf{T}_3\}$,

$\mathbf{\Gamma}^{11} : \{\mathbf{I}, \mathbf{C}, \mathbf{R}_3, \mathbf{D}_3, \mathbf{R}_1\mathbf{T}_3, \mathbf{R}_2\mathbf{T}_3, \mathbf{D}_1\mathbf{T}_3, \mathbf{D}_2\mathbf{T}_3\}$,

$\mathbf{\Gamma}^{12} : \{\mathbf{I}, \mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2, \mathbf{D}_3, \mathbf{T}_3, \mathbf{D}_1\mathbf{T}_3, \mathbf{D}_2\mathbf{T}_3, \mathbf{D}_3\mathbf{T}_3\}$,

$\mathbf{\Gamma}^{13} : \{\mathbf{I}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{D}_3, \mathbf{T}_3, \mathbf{R}_1\mathbf{T}_3, \mathbf{R}_2\mathbf{T}_3, \mathbf{D}_3\mathbf{T}_3\}$,

$\mathbf{\Gamma}^{14} : \{\mathbf{I}, \mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2, \mathbf{D}_3, \mathbf{C}\mathbf{T}_3, \mathbf{R}_1\mathbf{T}_3, \mathbf{R}_2\mathbf{T}_3, \mathbf{R}_3\mathbf{T}_3\}$,

$\mathbf{\Gamma}^{15} : \{\mathbf{I}, \mathbf{C}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2, \mathbf{D}_3, \mathbf{T}_3, \mathbf{C}\mathbf{T}_3, \mathbf{R}_1\mathbf{T}_3, \mathbf{R}_2\mathbf{T}_3, \mathbf{R}_3\mathbf{T}_3, \mathbf{D}_1\mathbf{T}_3, \mathbf{D}_2\mathbf{T}_3, \mathbf{D}_3\mathbf{T}_3\}$.

---

[1]) Согласно принятой в советской литературе классификации (см., например, [143*]), существуют 7 различных решеточных симметрий, или сингоний; две из них — гексагональная и ромбоэдрическая — объединены здесь в гексагональную систему. — *Прим. перев.*

6.5. Кубическая система

$\Gamma^{16}: \{I, D_1, D_2, D_3, M_1, D_1M_1, D_2M_1, D_3M_1, M_2, D_1M_2, D_2M_2, D_3M_2\}$,

$\Gamma^{17}: \{I, C, R_1, R_2, R_3, D_1, D_2, D_3, M_1, CM_1, R_1M_1, R_2M_1, R_3M_1, D_1M_1, D_2M_2, D_3M_1, M_2, CM_2, R_1M_2, R_2M_2, R_3M_2, D_1M_2, D_2M_1, D_2M_2, D_3M_2\}$,

$\Gamma^{18}: \{I, D_1, D_2, D_3, T_1, D_1T_1, D_2T_1, D_3T_1, T_2, D_1T_2, D_2T_2, D_3T_2, T_3, D_1T_3, D_2T_3, D_3T_3, M_1, D_1M_1, D_2M_1, D_3M_1, M_2, D_1M_2, D_2M_2, D_3M_2\}$,

$\Gamma^{19}: \{I, D_1, D_2, D_3, CT_1, R_1T_1, R_2T_1, R_3T_1, CT_2, R_1T_2, R_2T_2, R_3T_2, CT_3, R_1T_3, R_2T_3, R_3T_3, M_1, D_1M_1, D_2M_1, D_3M_1, M_2, D_1M_2, D_2M_2, D_3M_2\}$,

$\Gamma^{20}: \{I, C, R_1, R_2, R_3, D_1, D_2, D_3, T_1, CT_1, R_1T_1, R_2T_1, R_3T_1, D_1T_1, D_2T_1, D_3T_1, T_2, CT_2, R_1T_2, R_2T_2, R_3T_2, D_1T_2, D_2T_2, D_3T_2, T_3, CT_3, R_1T_3, R_2T_3, R_3T_3, D_1T_3, D_2T_3, D_3T_3, M_1, CM_1, R_1M_1, R_2M_1, R_3M_1, D_1M_1, D_2M_1, D_3M_1, M_2, CM_2, R_1M_2, R_2M_2, R_3M_2, D_1M_2, D_2M_2, D_3M_2\}$.

6.6. Гексагональная система

$\Gamma^{21}: \{I, S_1, S_2\}$,

$\Gamma^{22}: \{I, S_1, S_2, C, CS_1, CS_2\}$,

$\Gamma^{23}: \{I, S_1, S_2, R_1, R_1S_1, R_1S_2\}$,

$\Gamma^{24}: \{I, S_1, S_2, D_1, D_1S_1, D_1S_2\}$,

$\Gamma^{25}: \{I, S_1, S_2, C, CS_1, CS_2, R_1, R_1S_1, R_1S_2, D_1, D_1S_1, D_1S_2\}$,

$\Gamma^{26}: \{I, S_1, S_2, R_3, R_3S_1, R_3S_2\}$,

$\Gamma^{27}: \{I, S_1, S_2, D_3, D_3S_1, D_3S_2\}$,

$\Gamma^{28}: \{I, S_1, S_2, C, CS_1, CS_2, R_3, R_3S_1, R_3S_2, D_3, D_3S_1, D_3S_2\}$,

$\Gamma^{29}: \{I, S_1, S_2, R_1, R_1S_1, R_1S_2, R_3, R_3S_1, R_3S_2, D_2, D_2S_1, D_2S_2\}$,

$\Gamma^{30}: \{I, S_1, S_2, D_1, D_1S_1, D_1S_2, D_2, D_2S_1, D_2S_2, D_3, D_3S_1, D_3S_2\}$,

$\Gamma^{31}: \{I, S_1, S_2, R_1, R_1S_1, R_1S_2, R_2, R_2S_1, R_2S_2, D_3, D_3S_1, D_3S_2\}$,

$\Gamma^{32}: \{I, S_1, S_2, C, CS_1, CS_2, R_1, R_1S_1, R_1S_2, R_2, R_2S_1, R_2S_2, R_3, R_3S_1, R_3S_2, D_1, D_1S_1, D_1S_2, D_2, D_2S_1, D_2S_2, D_3, D_3S_1, D_3S_2\}$.

Кроме перечисленных выше дискретных групп, с помощью которых описывается симметрия кристаллов, в трехмерном пространстве существуют две непрерывные группы:

группа произвольных вращений вокруг заданной оси

$$\mathbf{\Gamma}^{\alpha}:\{R^{\alpha}_{KL}\}\equiv\begin{pmatrix} -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad (5.19)$$

где α — произвольное (действительное. — *Перев.*) число;

группа всех возможных ортогональных преобразований в трехмерном пространстве

$$\mathbf{\Gamma}:\{R_{KL}\}, \quad R_{KL}R_{LM}=\delta_{KM}. \qquad (5.20)$$

Тела, инвариантные по отношению к группе (5,19), будем называть трансверсально изотропными. Тела, инвариантные по отношению к группе (5.20), называем изотропными.

7. Принцип локальности был уже использован в разд. 4 при исследовании законов сохранения. Мы расширим область его применимости и на определяющие уравнения. Примем также, что значения активных переменных в окрестности любой точки определяются только значениями реактивных переменных в окрестности этой точки.

Принцип локальности не является абсолютно необходимым для построения термодинамики и механики сплошных сред. В последние годы ведется очень интенсивная работа по разработке нелокальных моделей, для построения которых принцип локальности не используется.

8. Согласно принципу затухающей памяти, более отдаленные в прошлом состояния термодинамической системы слабее влияют на значения активных и реактивных переменных в данный момент времени.

9. Согласно принципу допустимости, все предположения, связанные с определяющими уравнениями, должны находиться в соответствии с законами сохранения и ограничениями, следующими из второго начала термодинамики.

В заключение отметим, что вопрос о независимости определяющих принципов пока исследован далеко не полностью.

6. Термодинамика простых материалов

Реальные тела обладают сложной физической структурой и проявляют сложное взаимодействие с окружающей средой. Очень часто, однако, нас интересуют только некоторые аспекты этого взаимодействия. В этих случаях целесообразно использовать упрощенные модели, охватывающие только те свойства тел, которые представляют особый интерес. При других условиях нас могут интересовать другие аспекты взаимодействия тел, и мы будем использовать другие модели. Таким образом, каждому реальному телу мы можем сопоставить совокупность моделей, которые описывают отдельные стороны его сложного поведения.

Настоящая глава посвящена рассмотрению простых материалов. Это означает, что исследуемые деформируемые сплошные среды будут моделироваться с помощью простых термодинамических моделей. Несмотря на ясное интуитивное представление, понятие простой среды не является достаточно четко определенным, и имеется опасность произвольного толкования.

В этой книге под простым материалом мы будем понимать такую сплошную среду, которую можно параметризовать с помощью следующих реактивных величин: $x_{k,K}(s)$; $\theta(s)$; $\theta_{,K}(s)$ $s \in (-\infty, t]$.

6.1. Термоупругость

Изучение тепловых напряжений в деформируемых телах было начато еще в 1838 г. Дюамелем [53], который ввел понятие дополнительной тепловой деформации. То же самое было сделано в 1885 г. Нейманом [104]. Основной недостаток предложенной ими теории состоит в том, что она не учитывает влияния деформации на распространение тепла.

Попытки построения теорий термоупругости с помощью термодинамики предпринимались Фойгтом [139], Джеффрисом [76] и др. Но они использовали существующую в то время равновесную термодинамику и поэтому вступили в противоречие с неравновесным характером процесса распространения тепла.

Классическая теория термоупругости была построена в в 1956 г. Байотом [24] на основе неравновесной термодинамики, предложенной де Гроотом [9]. Определенный вклад в современное построение теории внесли также Пипкин и Ривлин [114], Грин и Адкинс [65], Седов [20], Коваленко [11] и Новацки [105].

6.1.1. Нелинейная термоупругость. Определяющие уравнения

Понятие термоупругости среды означает сплошное тело, построенное из простого материала с нулевой памятью. Последнее требование означает, что активные переменные зависят только от мгновенных значений реактивных переменных.

В соответствии с требованиями, следующими из основных принципов 1—9 (разд. 5.2), определяющие уравнения термоупругих тел представляются в следующем общем виде:

$$\begin{aligned} t_{kl} &= \tilde{T}_{KL}(C_{MN}(t);\ \theta(t);\ \theta_{,N}(t))\, x_{k,K} x_{l,L}, \\ h_k &= \tilde{h}_K(C_{MN}(t);\ \theta(t);\ \theta_{,N}(t))\, x_{k,K}, \\ \psi &= \psi(C_{MN}(t);\ \theta(t);\ \theta_{,N}(t)), \\ e &= e(C_{MN}(t);\ \theta(t);\ \theta_{,N}(t)), \\ \eta &= \eta(C_{MN}(t);\ \theta(t);\ \theta_{,N}(t)). \end{aligned} \tag{6.1}$$

Если материал является неоднородным, определяющие уравнения должны зависеть и от материальных координат.

Используя соотношение (6.1) в неравенстве (4.83), получаем, что для термоупругих сред имеет место следующая формулировка второго начала термодинамики:

$$\left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial C_{KL}} - \frac{1}{2} t_{kl} X_{K,k} X_{L,l}\right) \frac{D}{Dt} C_{KL} + \rho \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \eta\right) \frac{D}{Dt}\theta + \rho \frac{\partial \psi}{\partial \theta_{,K}} \frac{D}{Dt}\theta_{,K} - \frac{1}{\theta}\theta_{,k} h_k \leqslant 0. \tag{6.2}$$

Это неравенство линейно по отношению к обобщенным скоростям, которые, согласно соотношениям (6.1), не являются определяющими переменными. Так как второе начало термодинамики справедливо для произвольных скоростей процессов, необходимыми и достаточными условиями справедливости неравенства (6.2) являются равенства

$$t_{kl} = 2\rho \frac{\partial \psi}{\partial C_{KL}} x_{k,K} x_{l,L}, \quad \eta = -\frac{\partial \psi}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \theta_{,k}} = 0, \quad \theta_{,k} h_k \geqslant 0. \tag{6.3}$$

Из соотношений $(6.3)_1$ и $(6.3)_3$ следует, что плотность свободной энергии и тензор напряжения не зависят от градиента температуры.

В силу принципа материальной симметрии определяющие уравнения (6.1) должны быть инвариантными по отношению к группе преобразований, при которых не меняется симметрия материала. В случае изотропного тела они должны быть инвариантными и по отношению к произвольному ортогональному преобразованию. Следовательно,

$$\begin{gathered}\psi(C_{MN};\ \theta)=\psi(\tilde{R}_{MK}\tilde{R}_{NL}C_{KL},\ \theta),\\ h_R(C_{MN};\ \theta;\ \theta,_K)=\tilde{R}_{RS}h_S(\tilde{R}_{MK}\tilde{R}_{NL}C_{KL};\ \theta;\ \tilde{R}_{MK}\theta,_K).\end{gathered}\tag{6.4}$$

Необходимое и достаточное условие того, что плотность свободной энергии удовлетворяет условию $(6.4)_1$, т. е. является изотропной скалярной функцией, состоит в том, что она должна зависеть от тензора деформации только через его инварианты [122, 123]:

$$\begin{gathered}\psi=\psi(I_1,\ I_2,\ I_3,\ \theta),\\ I_1=C_{KK},\quad I_2=C_{KL}C_{KL},\quad I_3=C_{KL}C_{LN}C_{NK}.\end{gathered}\tag{6.5}$$

Необходимое и достаточное условие того, что поток тепла удовлетворяет условию $(6.4)_2$, т. е. является изотропной векторной функцией, состоит в том, что его можно представить с помощью равенства [122, 123]

$$h_k=(k_0\delta_{kl}+k_1c^{-1}_{kl}+k_2c^{-1}_{km}c^{-1}_{lm})\,\theta_{,l},\tag{6.6}$$

где коэффициенты k_0, k_1, k_2 являются функциями температуры и следующих 6 инвариантов:

$$\begin{gathered}I_1,\ I_2,\ I_3,\ (\text{см. } (6.5)),\\ I_4=c^{-1}_{kl}\theta_{,k}\theta_{,l},\quad I_5=c^{-1}_{km}c^{-1}_{lm}\theta_{,k}\theta_{,l},\quad I_6=\theta_{,k}\theta_{,k}.\end{gathered}\tag{6.7}$$

Из соотношений $(6.3)_4$, (6.6) и (6.7) получаем новую формулировку второго начала термодинамики

$$k_0I_6+k_1I_4+k_2I_5\geqslant 0,\tag{6.8}$$

которая справедлива для изотропных термоупругих сред.

С помощью уравнений $(6.3)_4$ и (6.5) получаем следующую определяющую зависимость между тензором напряжения Коши и обратным тензором деформации Коши c^{-1}_{kl} (c^{-1}_{kl} называется тензором деформации Фингера):

$$t_{kl}=2\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial I_1}c^{-1}_{kl}+2\frac{\partial\psi}{\partial I_2}c^{-1}_{km}c^{-1}_{ml}+\frac{3\partial\psi}{\partial I_3}c^{-1}_{km}c^{-1}_{mn}c^{-1}_{nl}\right).\tag{6.9}$$

6.1.2. Линейная термоупругость. Определяющие уравнения

Вопреки тому что реальные процессы являются нелинейными, исследователи очень часто используют линейные теории, с

помощью которых значительно упрощаются и без того сложные математические модели изучаемых сред.

Допустим, что исследуемое тело находится очень близко к своему основному состоянию, которое характеризуется нулевой деформацией и равновесной температурой θ_0. Новое состояние тела параметризуется с помощью тензора бесконечно малой деформации и отклонения температуры от ее равновесного значения.

Для удобства с помощью соотношений (4.27), (4.29) и (4.61) представим определяющие зависимости (6.3) в материальной системе координат:

$$T_{KL} = 2\rho_0 \frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}}, \quad \eta = -\frac{\partial\psi}{\partial\theta}, \quad \theta_{,K} h_K \geqslant 0. \tag{6.10}$$

При сделанном выше предположении о линейности определяющей теории, пренебрегая квадратичным членом в правой части (3.36) и используя определение (3.40), получаем следующее соотношение между тензором деформации Грина и тензором бесконечно малой деформации:

$$C_{KL} = \delta_{KL} + 2\varepsilon_{KL}. \tag{6.11}$$

С помощью равенства (6.11) определяющее уравнение $(6.10)_1$ можно выразить через тензор бесконечно малой деформации

$$T_{KL} = \rho_0 \frac{\partial\psi}{\partial\varepsilon_{KL}}. \tag{6.12}$$

Поскольку плотность свободной энергии является гладкой функцией определяющих переменных, ее можно разложить в ряд Тейлора в окрестности основного состояния. С точностью до квадратичных членов получаем

$$\rho_0\psi = \frac{1}{2} E_{KLMN}\varepsilon_{KL}\varepsilon_{MN} + \frac{1}{2} C(\theta - \theta_0)^2 + \alpha_{KL}\varepsilon_{KL}(\theta - \theta_0) + N_{KL}\varepsilon_{KL} - \rho_0\eta_0(\theta - \theta_0) + \text{const}, \tag{6.13}$$

где E_{KLMN}, α_{KL}, N_{KL}, C, η_0 — материальные тензоры соответственно четвертого, второго и нулевого рангов.

Из соотношений (6.12) и (6.13) следуют линейные определяющие зависимости

$$T_{KL} = E_{KLMN}\varepsilon_{MN} + \alpha_{KL}(\theta - \theta_0) + N_{KL}, \tag{6.14}$$

$$\rho_0\eta = -\alpha_{KL}\varepsilon_{KL} - C(\theta - \theta_0) + \rho_0\eta_0. \tag{6.15}$$

Из принципа существования основного состояния следует, что тензор N_{KL} должен быть равен нулю.

Из симметрии тензора бесконечно малой деформации и из вида квадратичной формы (6.13) следует, что тензоры E_{KLMN} и α_{KL} удовлетворяют следующим условиям симметрии:

$$E_{KLMN} = E_{MNKL} = E_{KLNM} = E_{LKMN}, \quad \alpha_{KL} = \alpha_{LK}.$$

В соответствии с требованием линейности теории будем рассматривать поток тепла как линейную функцию определяющих переменных:

$$h_K = \lambda_{KL}\theta_{,L} + B_{KLM}\varepsilon_{LM} + A_K(\theta - \theta_0) + B_K, \tag{6.16}$$

где B_{KLM}, λ_{KL}, A_K и B_K — тензоры соответственно третьего, второго и первого рангов. В силу диссипативного неравенства (6.10) они должны быть выбраны таким образом, чтобы условие

$$\lambda_{KL}\theta_{,K}\theta_{,L} + (\theta - \theta_0) A_K\theta_{,K} + B_{KLM}\varepsilon_{LM}\theta_{,K} + B_K\theta_{,K} \geqslant 0 \tag{6.17}$$

выполнялось для произвольных значений определяющих переменных.

Необходимое и достаточное условие справедливости неравенства (6.17) состоит в том, что тензоры B_{KLM}, A_K и B_K должны быть тождественно равны нулю, а тензор λ_{KL} должен быть неотрицательно определен.

Следовательно, в линейной теории термоупругости справедливы следующие определяющие уравнения:

$$\begin{aligned}
\rho_0\psi &= \frac{1}{2}E_{KLMN}\varepsilon_{KL}\varepsilon_{MN} + \frac{1}{2}C(\theta - \theta_0)^2 + \alpha_{KL}\varepsilon_{KL}(\theta - \theta_0),\\
T_{KL} &= E_{KLMN}\varepsilon_{MN} + \alpha_{KL}(\theta - \theta_0),\\
\rho_0\eta &= -\alpha_{MN}\varepsilon_{MN} - C(\theta - \theta_0) + \rho_0\eta_0,\\
h_K &= \lambda_{KL}\theta_{,L},
\end{aligned} \tag{6.18}$$

где E_{KLMN}, α_{KL} и λ_{KL} представляют собой соответственно тензор упругости, тензор теплового расширения и тензор теплопроводности.

Дальнейшую конкретизацию определяющих уравнений можно получить с помощью принципа материальной симметрии. В зависимости от симметрии материальной среды существуют следующие возможные представления тензоров E_{KLMN} и α_{KL}:

1. При наличии инвариантности по отношению к группам $\mathbf{\Gamma}^1$ и $\mathbf{\Gamma}^2$

$$\begin{bmatrix}
E_{1111} & E_{1122} & E_{1133} & E_{1123} & E_{1131} & E_{1112}\\
 & E_{2222} & E_{2233} & E_{2223} & E_{2231} & E_{2212}\\
 & & E_{3333} & E_{3323} & E_{3331} & E_{3312}\\
 & & & E_{2323} & E_{2331} & E_{2312}\\
 & & & & E_{3131} & E_{3112}\\
 & & & & & E_{1212}
\end{bmatrix},$$

$$\begin{pmatrix}
\alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13}\\
 & \alpha_{22} & \alpha_{23}\\
 & & \alpha_{33}
\end{pmatrix}.$$

2. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^3, Γ^4 и Γ^5

$$\begin{Vmatrix} E_{1111} & E_{1122} & E_{1133} & 0 & 0 & E_{1112} \\ & E_{2222} & E_{2233} & 0 & 0 & E_{2212} \\ & & E_{3333} & 0 & 0 & E_{3312} \\ & & & E_{2323} & E_{2331} & 0 \\ & & & & E_{3131} & 0 \\ & & & & & E_{1212} \end{Vmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & 0 \\ & \alpha_{22} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{pmatrix}.$$

3. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^6, Γ^7 и Γ^8

$$\begin{Vmatrix} E_{1111} & E_{1122} & E_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ & E_{2222} & E_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ & & E_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ & & & E_{2323} & 0 & 0 \\ & & & & E_{3131} & 0 \\ & & & & & E_{1212} \end{Vmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{22} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{pmatrix}.$$

4. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^9, Γ^{10} и Γ^{11}

$$\begin{Vmatrix} E_{1111} & E_{1122} & E_{1133} & 0 & 0 & E_{1112} \\ & E_{1111} & E_{1133} & 0 & 0 & -E_{1112} \\ & & E_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ & & & E_{2323} & 0 & 0 \\ & & & & E_{2323} & 0 \\ & & & & & E_{1212} \end{Vmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{11} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{pmatrix}.$$

5. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^{12}, Γ^{13}, Γ^{14} и Γ^{15}

$$\begin{bmatrix} E_{1111} & E_{1122} & E_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ & E_{1111} & E_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ & & E_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ & & & E_{2323} & 0 & 0 \\ & & & & E_{2323} & 0 \\ & & & & & E_{1212} \end{bmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{11} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{pmatrix}.$$

6. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^{16}, Γ^{17} Γ^{18}, Γ^{19} и Γ^{20}

$$\begin{bmatrix} E_{1111} & E_{1122} & E_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ & E_{1111} & E_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ & & E_{1111} & 0 & 0 & 0 \\ & & & E_{2323} & 0 & 0 \\ & & & & E_{2323} & 0 \\ & & & & & E_{2323} \end{bmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{11} & 0 \\ & & \alpha_{11} \end{pmatrix}.$$

7. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^{21} и Γ^{22}

$$\begin{bmatrix} E_{1111} & E_{1122} & E_{1133} & E_{1123} & E_{1131} & 0 \\ & E_{1111} & E_{1133} & E_{1123} & E_{1131} & 0 \\ & & E_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ & & & E_{2323} & 0 & -E_{1131} \\ & & & & E_{2323} & E_{1123} \\ & & & & & \frac{1}{2}(E_{1111}-E_{1122}) \end{bmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{11} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{pmatrix}.$$

8. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^{23}, Γ^{24} и Γ^{25}

$$\begin{bmatrix} E_{1111} & E_{1122} & E_{1133} & E_{1123} & 0 & 0 \\ & E_{1111} & E_{1133} & -E_{1123} & 0 & 0 \\ & & E_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ & & & E_{2323} & 0 & 0 \\ & & & & E_{2323} & E_{1123} \\ & & & & & \frac{1}{2}(E_{1111}-E_{1122}) \end{bmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{22} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{pmatrix},$$

9. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^{26}, Γ^{27}, Γ^{28}, Γ^{29}, Γ^{30} и Γ^{31}

$$\begin{bmatrix} E_{1111} & E_{1122} & E_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ & E_{1111} & E_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ & & E_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ & & & E_{2323} & 0 & 0 \\ & & & & E_{2323} & 0 \\ & & & & & \frac{1}{2}(E_{1111}-E_{1122}) \end{bmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{11} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{pmatrix}.$$

10. При наличии инвариантности по отношению к группе ортогональных преобразований (изотропное тело)

$$\begin{bmatrix} \lambda+2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & \lambda+2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & & \lambda+2\mu & 0 & 0 & 0 \\ & & & \mu & 0 & 0 \\ & & & & \mu & 0 \\ & & & & & \mu \end{bmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ & \alpha & 0 \\ & & \alpha \end{pmatrix}.$$

Положительные константы λ и μ называют обычно константами Ламэ.

Определяющие уравнения для изотропного тела можно представить с помощью следующих зависимостей:

$$\rho_0\psi = \frac{1}{2}\lambda(\varepsilon_{KK})^2 + \mu\varepsilon_{KL}\varepsilon_{KL} + \frac{1}{2}C(\theta-\theta_0)^2 + \alpha\varepsilon_{KK}(\theta-\theta_0)\times$$
$$\times\rho_0\eta_0(\theta-\theta_0),$$
$$T_{KL} = [\lambda\delta_{KL}\delta_{MN} + \mu(\delta_{KN}\delta_{LM} + \delta_{KM}\delta_{LN})]\varepsilon_{MN} + \alpha\delta_{KL}(\theta-\theta_0), \quad (6.19)$$
$$\rho_0\eta = -\alpha\varepsilon_{KK} - C(\theta-\theta_0) + \rho_0\eta_0,$$
$$h_K = \tilde{\lambda}\theta_{,K}.$$

6.1.3. Уравнения теплопроводности

Из определения (4.82) и определяющего уравнения (6.3) получаем

$$e = \psi - \frac{\partial\psi}{\partial\theta}\theta. \quad (6.20)$$

После подстановки соотношения (6.20) в уравнение (4.59), которое выражает закон сохранения энергии для простых материалов, получаем

$$\rho_0\frac{D}{Dt}\psi - \rho_0\frac{D}{Dt}\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\theta\right) = \frac{1}{2}T_{KL}\frac{D}{Dt}C_{KL} + h_{K,K} + \rho_0\overset{*}{e}. \quad (6.21)$$

С помощью соотношения $(6.1)_3$ и определяющих уравнений (6.4), уравнение (6.21) можно преобразовать к виду

$$\rho_0\theta\frac{D}{Dt}\eta = h_{K,K} + \rho_0\overset{*}{e}. \quad (6.22)$$

Из сравнения уравнений (6.22) и (4.66) следует, что термоупругие среды являются локально-равновесными и в соответствии с равенством (4.80) диссипация энергии полностью определяется переносом тепла:

$$\rho_0\theta\gamma^{\eta} = \theta_{,K}h_K. \quad (6.23)$$

В случае тела, которое описывается линейной теорией, после подстановки η и h_K из соотношения (6.18) в уравнение (6.22) получаем уравнение теплопроводности в теории линейной термоупругости

$$C\theta_0\frac{D}{Dt}\theta + \lambda_{KL}\theta_{,KL} + \alpha_{KL}\frac{D}{Dt}\varepsilon_{KL} + \rho_0\overset{*}{e} = 0. \quad (6.24)$$

Если рассматриваемая система изотропна, из $\lambda_{KL} = \bar{\lambda}\delta_{KL}$, $\alpha_{KL} = \alpha\delta_{KL}$ следует

$$\frac{D}{Dt}\theta - \varkappa^2\theta_{,KK} + \frac{\rho_0}{C\theta_0}\overset{*}{e} + \frac{\alpha}{C\theta_0}\frac{D}{Dt}\varepsilon_{KK} = 0,$$

где $\varkappa^2 = -\tilde{\lambda}/C\theta_0$. Отсюда видно, что процесс переноса тепла сопряжен с процессом деформации сплошной среды.

Основной недостаток представленной теории состоит в том, что распространение тепла описывается дифференциальным уравнением параболического типа, допускающим бесконечную скорость распространения. Этот результат несовместим с физической сущностью рассматриваемого процесса. Несмотря на это обстоятельство, этот вариант теории термоупругих сред широко используется в практике.

6.1.4. Граничные и начальные условия

Уравнения равновесия и определяющие уравнения для термоупругих сред образуют замкнутую систему уравнений, которые вместе с граничными и начальными условиями представляют собой вполне определенную граничную задачу.

Чаще всего используют граничные условия, относящиеся к материальной поверхности S исследуемого тела, следующего вида:

$$\begin{aligned} T_{KL}N_L &= T_K^{(N)}(X_R, t), \quad X_R \in \overset{*}{S}, \quad \overset{*}{S} \subset S, \\ U_K &= U_K(X_R, t), \quad X_R \in S \setminus \overset{*}{S}, \\ h_K N_K &= h^{(N)}(X_R, t), \quad X_R \in \hat{S}, \quad \hat{S} \subset S, \\ \theta &= \theta(X_R, t), \quad X_R \in S \setminus \overset{*}{S}. \end{aligned} \tag{6.25}$$

Уравнения (6.25) представляют собой граничные условия смешанного типа. Частными случаями являются условия $S \equiv \overset{*}{S}$, $S \equiv \hat{S}$ или $\overset{*}{S} \equiv \hat{S} \equiv \varnothing$. Если поверхность тела является источником теплового излучения, для нормальной компоненты потока тепла на граничную поверхность используется выражение

$$h^{(N)}(X_R) = K[\theta(X_R) - \tilde{\theta}_0], \quad X_R \in S, \tag{6.26}$$

где $\tilde{\theta}_0$ — температура внешней среды.

Начальные условия, которые обычно используются в теории термоупругости, имеют вид

$$\begin{aligned} U_K &= U_K(X_R, 0), \quad X_R \in V, \\ \frac{D}{Dt} U_K &= \frac{D}{Dt} U_K(X_R, t)\,|_{t=0}, \quad X_R \in V, \\ \theta &= \theta(X_R, 0), \quad X_R \in V. \end{aligned} \tag{6.27}$$

6.2. Вязкоупругие среды скоростного типа

Основным недостатком рассматриваемой теории термоупругих сред является то, что в ней не учитывается механическая диссипация энергии. Это справедливо только в случае процессов, протекающих с очень малой скоростью,

Эвристические модели деформируемых тел, учитывающие конечную скорость деформации, предлагались еще в прошлом веке Максвеллом (1867 г.) [87, 88], Майером (1874—1875 гг.) [97—99], Фойгтом (1889 г.) [138] и другими авторами. Здесь мы представим некоторые из наиболее часто используемых современных моделей сред скоростного типа.

6.2.1. Термодинамическая модель типа Кельвина — Фойгта

С целью обобщения теории термоупругости к реактивным переменным добавляется скорость изменения тензора деформации Грина. В наиболее общем виде определяющие уравнения исследуемой вязкоупругой среды скоростного типа представляются следующим образом:

$$\begin{aligned} t_{kl} &= \tilde{T}_{KL}\left(C_{MN};\ \frac{D}{Dt}C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}\right) x_{k,K} x_{l,L}, \\ h_k &= \tilde{h}_K\left(C_{MN};\ \frac{D}{Dt}C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}\right) x_{k,K}, \\ \psi &= \psi\left(C_{MN};\ \frac{D}{Dt}C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}\right), \\ e &= e\left(C_{MN};\ \frac{D}{Dt}C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}\right), \\ \eta &= \eta\left(C_{MN};\ \frac{D}{Dt}C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}\right). \end{aligned} \tag{6.28}$$

В предельном случае, когда скорость деформации стремится к нулю, определяющие уравнения принимают вид

$$t_{kl} = \tilde{T}^0_{KL}(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N})\, x_{k,K} x_{l,L},\quad h_k = \tilde{h}^0_K(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N})\, x_{k,K}, \tag{6.29}$$
$$\psi = \psi^0(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}),\ e = e^0(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}),\quad \eta = \eta^0(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}).$$

Уравнения (6.29) совпадают с определяющими уравнениями для термоупругих сред. Для предельных скоростей деформации получаем

$$t_{kl} = (\tilde{T}^0_{KL} + \tilde{T}^D_{KL})\, x_{k,K} x_{l,L},\qquad h_k = (\tilde{h}^0_K + \tilde{h}^D_K)\, x_{k,K},$$
$$\psi = \psi^0 + \psi^D,\quad e = e^0 + e^D,\quad \eta = \eta^0 + \eta^D, \tag{6.30}$$

где диссипативные величины T^D_{KL}, h^D_K, ψ^D, e^D и η^D обращаются в нуль при $\dot{C}_{KL} = 0$.

Подставляя соотношения $(6.29)_3$ и $(6.30)_3$ в неравенство (4.83), получаем следующую формулировку второго начала **термодинамики, которая справедлива для сред типа Кель-**

вина — Фойгта:

$$\left[\rho \frac{\partial \psi}{\partial C_{KL}} - \frac{1}{2}\left(T^{0}_{KL} + T^{D}_{KL}\right)\right] \frac{D}{Dt} C_{KL} + \rho \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \eta\right) \frac{D\theta}{Dt} +$$
$$+ \rho \frac{\partial \psi^{D}}{\partial \frac{D}{Dt} C_{KL}} \frac{D^{2} C_{KL}}{Dt^{2}} + \rho \frac{\partial \psi}{\partial \theta_{,K}} \frac{D}{Dt} \theta_{,K} - \frac{1}{\theta} \theta_{,k} h_{k} \leqslant 0. \quad (6.31)$$

Это неравенство линейно по отношению к обобщенным скоростям $\frac{D^2}{Dt^2} C_{KL}$, $\frac{D}{Dt}\theta$, $\frac{D}{Dt}\theta_{,K}$, которые, согласно уравнениям (6.29) и (6.30), не являются определяющими переменными. Следовательно, необходимые и достаточные условия справедливости неравенства (6.31) при произвольных скоростях термодинамического процесса имеют вид

$$\frac{\partial \psi^{D}}{\partial \frac{D}{Dt} C_{KL}} = \frac{\partial \psi}{\partial \theta_{,K}} = 0, \quad \eta = -\frac{\partial \psi}{\partial \theta},$$
$$T^{0}_{KL} = 2\rho_{0} \frac{\partial \psi}{\partial C_{KL}}, \quad \frac{1}{2} T^{D}_{KL} \frac{D}{Dt} C_{KL} + \frac{1}{\theta} \theta_{,K} h_{K} \geqslant 0. \quad (6.32)$$

Из этих ограничений на определяющие зависимости, которые следуют из неравенства Клаузиуса — Дюгема, получаем

$$t_{kl} = \left(2\rho \frac{\partial \psi}{\partial C_{KL}} + T^{D}_{KL}\right) x_{k,K} x_{l,L}, \quad \psi^{D} = \eta^{D} = e^{D} = 0. \quad (6.33)$$

С помощью закона сохранения энергии (4.59), определения (4.82) и ограничений на определяющие уравнения (6.32) получаем уравнение

$$\rho_{0} \theta \frac{D}{Dt} \eta = h_{K,K} + \rho \overset{*}{e} + \frac{1}{2} T^{D}_{KL} \frac{D}{Dt} C_{KL}. \quad (6.34)$$

Из сравнения уравнений (6.34) и (4.66) следует, что среды, описываемые моделью Кельвина — Фойгта, являются локально-неравновесными. Из уравнений (6.34) и (4.79) получаем, что диссипация энергии определяется не только переносом тепла, но и внутренним трением среды, которое представлено диссипативной частью тензора напряжения

$$\theta \gamma^{\eta} = \frac{1}{2} T^{D}_{KL} \frac{D}{Dt} C_{KL} + \theta_{,K} h_{K}. \quad (6.35)$$

Если допустить, что внутреннее трение и перенос тепла являются независимыми процессами, то по отдельности будут удовлетворяться диссипационные неравенства

$$T^{D}_{KL} \frac{D}{Dt} C_{KL} \geqslant 0, \quad \theta_{,K} h_{K} \geqslant 0. \quad (6.36)$$

Равновесная часть тензора напряжения не зависит от тензора скорости деформации и в случае изотропных сред может быть представлена с помощью локально-равновесной формулировки зависимости (6.9):

$$t^0_{kl} = 2\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial I_1} c^{-1}_{kl} + 2\frac{\partial\psi}{\partial I_2} c^{-1}_{km}c^{-1}_{ml} + 3\frac{\partial\psi}{\partial I_3} c^{-1}_{km}c^{-1}_{mn}c^{-1}_{nl}\right). \quad (6.37)$$

Диссипативная часть тензора напряжения представляет собой тензорную функцию, зависящую от тензора деформации и тензора скорости деформации. Из принципа одинакового присутствия следует, что диссипативная часть напряжения должна была бы зависеть и от градиента температуры. Но подобная зависимость исключена, так как она не находит экспериментального подтверждения. Поэтому в случае изотропной среды t^D_{kl} представляет собой изотропную тензорную функцию вида [122, 123]

$$\begin{aligned} t^D_{kl} = {} & k_0\delta_{kl} + k_1 c^{-1}_{kl} + k_2 c^{-1}_{km}c^{-1}_{ml} + k_3 d_{kl} + k_4 d_{km}d_{ml} + \\ & + k_5\left(c^{-1}_{km}d_{ml} + d_{km}c^{-1}_{ml}\right) + k_6\left(c^{-1}_{km}c^{-1}_{mn}d_{nl} + d_{km}c^{-1}_{mn}c^{-1}_{nl}\right) + \\ & + k_7\left(c^{-1}_{km}d_{mn}d_{nl} + d_{km}d_{mn}c^{-1}_{nl}\right) + k_8\left(c^{-1}_{km}c^{-1}_{mn}d_{nr}d_{rl} + \right. \\ & \left. + d_{km}d_{mn}c^{-1}_{nr}c^{-1}_{rl}\right), \end{aligned} \quad (6.38)$$

где $d_{kl} = \left(\frac{D}{Dt} E_{KL}\right) X_{K,k} X_{L,l}$ — тензор скорости деформации, а $k_0, k_1, \ldots, k_8$ являются полиномиальными функциями инвариантов

$$\begin{gathered} I_1,\ I_2,\ I_3 \ (\text{см. } (6.5)), \\ \xi_1 = d_{kk},\quad \xi_2 = d_{kl}d_{lk},\quad \xi_3 = d_{kl}d_{ln}d_{nk}, \\ \xi_4 = c^{-1}_{kl}d_{lk},\quad \xi_5 = c^{-1}_{kl}d_{ln}d_{nk},\quad \xi_6 = c^{-1}_{kl}c^{-1}_{ln}d_{nk}, \\ \xi_7 = c^{-1}_{kl}c^{-1}_{lm}d_{mr}d_{rk}. \end{gathered} \quad (6.39)$$

При малых деформациях и малых отклонениях температуры от ее равновесного значения целесообразно использовать линейную теорию. Поскольку плотность свободной энергии не зависит от скорости деформации и совпадает с соответствующей величиной в случае термоупругих тел, из уравнений $(6.18)_1$ и (6.32) получаем

$$\begin{aligned} T^0_{KL} &= E_{KLMN}\varepsilon_{MN} + \alpha_{KL}(\theta - \theta_0), \\ \rho_0\eta &= -\alpha_{MN}\varepsilon_{MN} - \mathcal{C}(\theta - \theta_0) + \rho_0\eta_0. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Из требования равенства нулю диссипативной части тензора напряжения при $\dot{C}_{KL} = 0$ в линейном случае следует

$$\tilde{T}^D_{KL} = \eta_{KLMN} \frac{D}{Dt} \varepsilon_{MN}, \qquad (6.41)$$

где тензор η_{KLMN} удовлетворяет условиям симметрии $\eta_{KLMN} = \eta_{LKMN} = \eta_{KLNM}$.

В соответствии с требованием, чтобы второй закон термодинамики выполнялся после подстановки уравнения (6.41) в уравнение $(6.36)_1$, получаем, что тензор η_{KLMN} неотрицательно определен по отношению к квадратичным формам, образованным с помощью тензора ε_{KL}, и удовлетворяет условию $\eta_{KLMN} = \eta_{MNKL}$.

Аналогично разд. 6.1.2 здесь можно показать, что закон Фурье

$$h_K = \lambda_{KL} \theta_{,L}, \qquad (6.42)$$

где λ_{KL} — симметричный неотрицательно определенный тензор, остается в силе. Дальнейшая конкретизация теории может быть получена при наличии инвариантности по отношению к определенной группе симметрии.

Из соотношений (6.34), (6.41) и (6.42) получаем уравнение теплопроводности в среде типа Кельвина — Фойгта

$$C\theta_0 \frac{D}{Dt} \theta = \lambda_{KL} \theta_{,KL} + \eta_{KLMN} \frac{D}{Dt} \varepsilon_{KL} \frac{D}{Dt} \varepsilon_{MN} + \alpha_{MN} \frac{D}{Dt} \varepsilon_{MN} + \rho_0 \dot{e}. \qquad (6.43)$$

Ввиду линейности теории квадратичным членом в правой части равенства (6.43) можно пренебречь, так как он является величиной более высокого порядка.

Здесь, так же как в случае уравнения (6.24), мы сталкиваемся с проблемой конечности скорости распространения тепла.

При решении граничных задач с использованием определяющих уравнений рассматриваемого типа граничные и начальные условия (6.25), (6.27) остаются в силе.

6.2.2. Вязкоупругие среды, зависящие от скорости тензора напряжения

В ряде случаев поведение материала требует, чтобы в качестве независимых переменных рассматривались и тензор напряжения, и его скорость. Поэтому мы представим теорию вязкоупругих сред скоростного типа в варианте, в котором в качестве активной переменной используется тензор деформации, а в качестве реактивной переменной — тензор напряжения и его скорость. При этих предположениях определяю-

щие уравнения могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned}
\tilde{E}_{kl} &= \tilde{E}_{KL}\left(T_{MN};\ \frac{D}{Dt}T_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}\right)x_{k,K}x_{l,L},\\
h_k &= \hat{h}_K\left(T_{MN};\ \frac{D}{Dt}T_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}\right)x_{k,K},\\
\psi &= \psi\left(T_{MN};\ \frac{D}{Dt}T_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}\right),\\
e &= e\left(T_{MN};\ \frac{D}{Dt}T_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}\right),\\
\eta &= \eta\left(T_{MN};\ \frac{D}{Dt}T_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}\right).
\end{aligned} \tag{6.44}$$

С помощью преобразования Лежандра

$$F = e - \theta\eta - \frac{1}{\rho_0}T_{KL}E_{KL} \tag{6.45}$$

неравенство (4.83), выражающее второе начало термодинамики, можно представить в виде

$$\rho\frac{D}{Dt}F + \rho\eta\frac{D}{Dt}\theta + \frac{\rho}{\rho_0}E_{KL}\frac{D}{Dt}T_{KL} - \frac{1}{\theta}\theta_{,k}h_k \leqslant 0, \tag{6.46}$$

где в соответствии с выражениями (6.44) и (6.45) F — функция реактивных определяющих переменных. Выражая материальную производную потенциала F в уравнении (6.46) через частные производные по реактивным переменным, получаем

$$\rho\left(\frac{\partial F}{\partial\theta} + \eta\right)\frac{D}{Dt}\theta + \rho\left(\frac{\partial F}{\partial T_{KL}} + \frac{1}{\rho_0}E_{KL}\right)\frac{D}{Dt}T_{KL} + \rho\frac{\partial F}{\partial\left(\frac{D}{Dt}T_{KL}\right)}\frac{D^2}{Dt^2}T_{KL} - \frac{1}{\theta}\theta_{,k}h_k \leqslant 0. \tag{6.47}$$

Аналогично уравнениям (6.30) активные переменные в уравнении (6.47) можно представить в виде суммы равновесной части, не зависящей от скорости тензора напряжения, и диссипативной части, представляющей собой функцию скорости тензора напряжения. По аналогии с неравенством (6.31) получаем

$$\rho\left(\frac{\partial F}{\partial\theta} + \eta\right)\frac{D}{Dt}\theta + \rho\left[\frac{\partial F}{\partial T_{KL}} + \frac{1}{\rho_0}\left(E^0_{KL} + E^D_{KL}\right)\right]\frac{D}{Dt}T_{KL} + \rho\frac{\partial F^D}{\partial\left(\frac{D}{Dt}T_{KL}\right)}\frac{D^2}{Dt^2}T_{KL} + \rho\frac{\partial F}{\partial\theta_{,K}}\frac{D}{Dt}\theta_{,K} - \frac{1}{\theta}\theta_{,k}h_k \leqslant 0. \tag{6.48}$$

Это неравенство линейно по обобщенным скоростям $\frac{D^2}{Dt^2} T_{KL}$, $\frac{D}{Dt}\theta$, $\frac{D}{Dt}\theta_{,K}$ которые, согласно соотношению (6.41), не являются определяющими переменными. Следовательно, необходимые и достаточные условия того, чтобы при произвольном допустимом термодинамическом процессе имело место неравенство (6.48), имеют вид

$$\frac{\partial F^D}{\partial\left(\frac{D}{Dt} T_{KL}\right)} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \theta_{,K}} = 0,$$

$$\eta = -\frac{\partial F}{\partial \theta}, \quad E^0_{KL} = -\rho \frac{\partial F}{\partial T_{KL}}, \tag{6.49}$$

$$\rho E^D_{KL} \frac{D}{Dt} T_{KL} + \frac{\theta_{,k} h_k}{\theta} \geqslant 0.$$

Из выписанных выше ограничений на определяющие зависимости следует

$$E_{KL} = -\rho \frac{\partial F}{\partial T_{KL}} + E^D_{KL}, \quad F^D = e^D = \eta^D = 0. \tag{6.50}$$

Используя определение (6.45) в формулировке закона сохранения энергии, получаем

$$\rho_0 \frac{D}{Dt} F + \rho_0 \frac{D}{Dt}(\theta\eta) + E_{KL} \frac{D}{Dt} T_{KL} = h_{K,K} + \rho_0 \overset{*}{e}. \tag{6.51}$$

Из уравнения (6.51) и ограничений на определяющие соотношения (6.49) получаем уравнение баланса энтропии в рассматриваемой среде

$$\rho_0 \theta \frac{D}{Dt} \eta = h_{K,K} + \rho_0 \overset{*}{e} + E^D_{KL} \frac{D}{Dt} T_{KL}. \tag{6.52}$$

Сравнивая уравнения (6.52) и (4.79), получаем уравнение баланса диссипативной энергии

$$\rho_0 \theta \gamma^\eta = E^D_{KL} \frac{D}{Dt} T_{KL} + \theta_{,K} h_K. \tag{6.53}$$

При малых деформациях и малых отклонениях температуры от ее равновесного значения термодинамический потенциал F можно аппроксимировать квадратичной формой

$$-\rho_0 F = \frac{1}{2} \tilde{E}_{KLMN} T_{KL} T_{MN} + \frac{1}{2} \tilde{C} (\theta - \theta_0)^2 +$$

$$+ \tilde{a}_{KL} T_{KL} (\theta - \theta_0) + \tilde{N}_{KL} T_{KL} - \rho_0 \eta_0 (\theta - \theta_0) + \text{const}, \tag{6.54}$$

где материальные тензоры $\tilde{E}_{KLMN}$, $\tilde{a}_{KL}$, $\tilde{N}$ удовлетворяют условиям симметрии

$$\tilde{E}_{KLMN} = \tilde{E}_{LKMN} = \tilde{E}_{MNKL}, \quad \tilde{a}_{KL} = \tilde{a}_{LK}, \quad \tilde{N}_{KL} = \tilde{N}_{LK}.$$

При малых скоростях изменения тензора напряжения диссипативная часть тензора деформации по аналогии с выражением (6.41) может быть аппроксимирована линейной функцией

$$\varepsilon_{KL}^{D} = \tilde{\eta}_{KLMN} \frac{D}{Dt} T_{MN} + \tilde{A}_{KLN} \theta_{,N}, \tag{6.55}$$

где тензоры $\tilde{\eta}_{KLMN}$ и $\tilde{A}_{KLM}$ должны выбираться так, чтобы было выполнено диссипативное неравенство $(6.49)_5$. Далее по аналогии с соотношением (6.36) допустим, что механическая и тепловая диссипации энергии являются по отдельности положительными величинами:

$$\varepsilon_{KL}^{D} \frac{D}{Dt} T_{KL} \geqslant 0, \quad \theta_{,K} h_K \geqslant 0. \tag{6.56}$$

Из уравнений $(6.56)_1$ и (6.55) следует, что

$$\tilde{A}_{KLN} = 0. \tag{6.57}$$

Тогда из соотношений (6.54), (6.49), (6.50) и (6.57) получаем линейные определяющие уравнения следующего вида:

$$\varepsilon_{KL} = \tilde{E}_{KLMN} T_{MN} + \tilde{\eta}_{KLMN} \frac{D}{Dt} T_{MN} + \tilde{\alpha}_{KL} (\theta - \theta_0), \tag{6.58}$$

$$-\rho_0 \eta = \alpha_{KL} T_{KL} + \tilde{C} (\theta - \theta_0) - \rho_0 \eta_0.$$

С помощью неравенства $(6.56)_2$ получаем, что в линеаризованном варианте теории остается в силе закон Фурье

$$h_K = \lambda_{KL} \theta_{,L}, \tag{6.59}$$

где λ_{KL} — симметричный неотрицательно определенный тензор.

С помощью уравнений (6.52), (6.55), (6.57), (6.58) и (6.59) получаем уравнение теплопроводности

$$\theta_0 \tilde{C} \frac{D}{Dt} \theta = \lambda_{KL} \theta_{,LK} + \rho_0 \overset{*}{e} + \tilde{\eta}_{KLMN} \frac{D}{Dt} T_{KL} \frac{D}{Dt} T_{MN} - \alpha_{MN} \frac{D}{Dt} T_{MN}. \tag{6.60}$$

Поскольку теория является линейной, квадратичным членом в уравнении (6.60) можно пренебречь. Отсюда видно, что и в этом случае (так же как в примерах, рассмотренных до сих пор) баланс тепла описывается дифференциальным уравнением параболического типа, которое допускает бесконечно большую скорость распространения.

Граничные и начальные условия различных задач, которые могут быть смоделированы при помощи представленных выше определяющих зависимостей, задаются уравнениями (6.25) и (6.27).

6.2.3. Вязкоупругие текучие среды скоростного типа

В соответствии с нулевым началом термодинамики каждое сплошное тело имеет хотя бы одно основное состояние. Характерной особенностью текучих сред, которую можно рассматривать в качестве их определения, является то, что они имеют бесконечно много основных состояний. В качестве постулата принимается, что все состояния, для которых плотность массы совпадает с исходной, являются основными состояниями. Это свойство текучих сред предоставляет известную свободу при параметризации деформированного состояния. Допустим, что в момент времени t между пространственной конфигурацией среды и выделенным основным состоянием существует зависимость вида

$$x_{k,K}=Jg_{kK}, \tag{6.61}$$

которая выражает то обстоятельство, что рассматриваемое состояние текучей среды можно получить из основного состояния с помощью только одной чисто объемной деформации и только одного пространственного поворота. Соответствующие выражения для тензора деформации Грина и его скорости изменения имеют вид

$$C_{KL}=x_{k,K}x_{k,L}=J^2\delta_{KL}, \tag{6.62}$$

$$\frac{D}{Dt}C_{KL}=(v_{k,l}+v_{l,k})x_{k,K}x_{l,L}=2d_{kl}J^2g_{kK}g_{lL}.$$

В наиболее общем виде определяющие зависимости могут быть представлены следующими выражениями:

$$\begin{aligned}
t_{kl}&=t_{kl}(J;\ d_{mn};\ \theta;\ \theta_{,n}),\\
h_k&=h_k(J;\ d_{mn};\ \theta;\ \theta_{,n}),\\
e&=e(J;\ d_{mn};\ \theta;\ \theta_{,n}),\\
\eta&=\eta(J;\ d_{mn};\ \theta;\ \theta_{,n}),\\
\psi&=\psi(J;\ d_{mn};\ \theta;\ \theta_{,n}).
\end{aligned} \tag{6.63}$$

Выражения (6.63) можно разложить в ряд Тейлора по степеням d_{kl}. Первые члены в этих разложениях представляют собой равновесные значения активных величин. Остальные члены могут быть сгруппированы в выражения, которые обращаются в нуль при $d_{kl}=0$. Так что при $d_{kl}\to 0$ получаем

$$t_{kl}=t^0_{kl}(J;\ \theta;\ \theta_{,m}),\qquad h_k=h^0_k(I;\ \theta;\ \theta_{,m}). \tag{6.64}$$

В общем случае имеем

$$t_{kl}=t^0_{kl}+t^D_{kl},\qquad h_k=h^0_k+h^D_k, \tag{6.65}$$

где диссипативные члены обращаются в нуль при $d_{kl}=0$.

После подстановки выражений (3.11), (4.8) и $(6.63)_5$ в неравенство (4.83), получаем следующее представление второго начала термодинамики, справедливое для вязкоупругих текучих сред скоростного типа:

$$\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\eta\right)\frac{D}{Dt}\theta+\left(\rho_0\frac{\partial\psi}{\partial J}\delta_{kl}-t_{kl}\right)d_{kl}+\rho\frac{\partial\psi}{\partial d_{kl}}\frac{D}{Dt}d_{kl}-$$
$$-\rho\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,k}}\frac{D}{Dt}\theta_{,k}-\frac{1}{\theta}\theta_{,k}h_k\leqslant 0. \qquad (6.66)$$

Согласно уравнениям (6.63), активные переменные не являются функциями обобщенных скоростей $\frac{D}{Dt}\theta$, $\frac{D}{Dt}\theta_{,K}$, $\frac{D}{Dt}d_{kl}$. Следовательно, необходимые и достаточные условия того, чтобы неравенство (6.66) выполнялось при произвольном термодинамическом процессе, имеют вид

$$t^0_{kl}=\rho_0\frac{\partial\psi}{\partial J}\delta_{kl},\quad \eta=-\frac{\partial\psi}{\partial\theta},\quad \eta^D=0,\quad \frac{\partial\psi}{\partial d_{kl}}=0,\quad \psi^D=0,$$
$$\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,k}}=0,\quad t^D_{kl}d_{kl}+\frac{1}{\theta}\theta_{,k}h_k\geqslant 0. \qquad (6.67)$$

Первый член в последнем из неравенств (6.67) представляет собой диссипацию энергии вследствие внутреннего трения, а второй — вследствие переноса тепла. Аналогично рассмотренным до сих пор случаям предположим, что диссипативные неравенства

$$t^D_{kl}d_{kl}\geqslant 0,\quad \theta_{,k}h_k\geqslant 0 \qquad (6.68)$$

в этом случае также удовлетворяются по отдельности.

За очень немногими исключениями, текучие среды являются изотропными. Поэтому, как это было сделано в соотношениях (6.6) и (6.38), воспользуемся представлениями [121—123]

$$t^D_{kl}=\alpha_0\delta_{kl}+\alpha_1 d_{kl}+\alpha_2 d_{km}d_{ml}+\alpha_3\theta_{,k}\theta_{,l}+\frac{1}{2}\alpha_4\times$$
$$\times(\theta_{,k}d_{ml}+\theta_{,l}d_{mk})\theta_{,m}+\frac{1}{2}\alpha_5 d_{mn}\theta_{,m}(\theta_{,k}d_{nl}+\theta_{,l}d_{nk}), \qquad (6.69)$$

$$h_k=(k_0\delta_{kl}+k_1 d_{kl}+k_2 d_{km}d_{ml})\theta_{,l}, \qquad (6.70)$$

где α_m и k_m — полиномиальные функции якобиана J, температуры θ и тензорных инвариантов

$$\xi_1,\ \xi_2,\ \xi_3\ (\text{см. (6.39)}),\quad I_6\ (\text{см. (6.7)}),$$
$$\zeta_1=d_{kl}\theta_{,k}\theta_{,l},\quad \zeta_2=d_{kl}d_{lm}\theta_{,k}\theta_{,m}, \qquad (6.71)$$

Появление в соотношении (6.69) градиента температуры является следствием принципа одинакового присутствия, однако оно не подтверждается экспериментом. Поэтому в дальнейшем рассмотрении мы будем считать, что величины α_3, α_4 и α_5 тождественно равны нулю, а величины α_0, α_1 и α_2 являются функциями только J, θ и тензорных инвариантов ξ_1, ξ_2, ξ_3.

С помощью выражений (6.69), (6.70) и сделанных выше предположений диссипативные неравенства (6.68) можно представить в виде

$$\begin{gathered} \alpha_0 d_{kk} + \alpha_1 d_{kl} d_{kl} + \alpha_2 d_{km} d_{ml} d_{lk} \geqslant 0, \\ k_0 \theta_{,k} \theta_{,k} + k_1 d_{kl} \theta_{,k} \theta_{,l} + k_2 d_{km} d_{ml} \theta_{,k} \theta_{,l} \geqslant 0. \end{gathered} \tag{6.72}$$

При малых градиентах скоростей выражение для диссипативного напряжения можно линеаризовать по отношению к тензору скорости деформации:

$$t^D_{kl} = \overset{*}{\lambda}\, d_{mm} \delta_{kl} + 2\overset{*}{\mu}\, d_{kl}. \tag{6.73}$$

Здесь величины $\overset{*}{\lambda}$ и $\overset{*}{\mu}$ являются функциями якобиана и абсолютной температуры. После подстановки выражения (6.73) в соотношение $(6.68)_1$ получаем диссипативное неравенство следующего вида:

$$\overset{*}{\lambda} (d_{mm})^2 + 2\overset{*}{\mu}\, d_{kl} d_{kl} \geqslant 0. \tag{6.74}$$

Необходимые и достаточные условия справедливости этого неравенства сводятся к соотношению

$$3\overset{*}{\lambda} + 2\overset{*}{\mu} \geqslant 0, \quad \overset{*}{\mu} \geqslant 0. \tag{6.75}$$

После подстановки соотношения (6.75) в формулу $(6.65)_1$ получаем выражение для тензора напряжения

$$t_{kl} = -p\delta_{kl} + \overset{*}{\lambda}\, d_{mm} \delta_{kl} + 2\overset{*}{\mu}\, d_{kl}, \tag{6.76}$$

где

$$p = -\rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial J} \tag{6.77}$$

есть давление в системе. Если подставить выражение (6.76) в уравнение закона сохранения количества движения (4.24), то получим хорошо известное в гидродинамике уравнение Навье — Стокса

$$\rho \frac{D}{Dt} v_k = -p_{,k} + \left(\overset{*}{\lambda} + \overset{*}{\mu}\right) v_{l,lk} + \overset{*}{\mu} v_{k,ll} + \rho f_k. \tag{6.78}$$

Уравнение баланса энтропии, которое следует из закона сохранения энергии (4.58) и из определяющих уравнений

(6.67) и (6.73), имеет вид

$$\rho\theta \frac{D}{Dt} \eta = \overset{*}{\lambda} (d_{mm})^2 + 2\overset{*}{\mu} d_{kl} d_{kl} + h_{k,k} + \rho \overset{*}{e}. \quad (6.79)$$

Если допустить, что градиент температуры является малой величиной, то из соотношений (6.70) и (6.72) получаем закон Фурье

$$h_k = \tilde{\lambda}\theta_{,k}, \quad \tilde{\lambda} \geqslant 0. \quad (6.80)$$

Для дальнейшего упрощения рассматриваемой проблемы, рассмотрим случай, когда исследуемая сплошная среда находится в состоянии, близком к тепловому равновесию. Тогда плотность свободной энергии можно представить в виде квадратичной функции абсолютной температуры

$$\psi = \frac{1}{2} f(J)(\theta - \theta_0)^2 + g(J)(\theta - \theta_0) + h(J). \quad (6.81)$$

Из уравнений (6.81), (3.11) и $(6.67)_2$ следует

$$\frac{D}{Dt} \eta = \left[\frac{\partial f}{\partial J} (\theta - \theta_0) + \frac{\partial g}{\partial J} \right] J d_{kk} + f(J) \frac{D}{Dt} \theta. \quad (6.82)$$

После подстановки выражений (6.82) и (6.80) в уравнение (6.79) получаем

$$\rho f(J)\, \theta \frac{D}{Dt} \theta = \overset{*}{\lambda} (d_{mm})^2 + 2\overset{*}{\mu} d_{kl} d_{kl} + \overset{*}{\lambda} \theta_{,k} \theta_{,k} + \rho \overset{*}{e} - J\rho \left[\frac{\partial f}{\partial J} (\theta - \theta_0) + \frac{\partial g}{\partial J} \right] d_{kk}. \quad (6.83)$$

Уравнения (6.78) и (6.83) вместе с законом сохранения массы (4.8) представляют собой основные уравнения теории Навье — Стокса — Дюгема.

Граничные условия, которые обычно используются при решении задач, связанных с движением термовязкоупругих сред, имеют вид

$$\begin{aligned} t_{kl} n_k &= t_l^{(n)}(\mathbf{x}), & \mathbf{x} &\in \overset{*}{s}, \\ v_k &= v_k(\mathbf{x}), & \mathbf{x} &\in s \backslash \overset{*}{s}, \\ \theta &= \theta(\mathbf{x}), & \mathbf{x} &\in \hat{s}, \\ h_k n_k &= h^{(n)}(x), & \mathbf{x} &\in s \backslash \hat{s}, \end{aligned} \quad (6.84)$$

где s — внешняя пространственная поверхность среды, а $\overset{*}{s}$ и $\hat{s}$ — некоторые ее части.

В качестве начальных условий чаще всего используются функции вида

$$\begin{aligned} \rho &= \rho(0, \mathbf{x}), & \mathbf{x} &\in \mathrm{v}, \\ v_k &= v_k(0, \mathbf{x}), & \mathbf{x} &\in \mathrm{v}, \\ \theta &= \theta(0, \mathbf{x}), & \mathbf{x} &\in \mathrm{v}. \end{aligned} \quad (6.85)$$

6.2.4. *Термоупругие среды, зависящие от скорости изменения температуры*[1])

Одним из существенных недостатков рассмотренных до сих пор моделей является то, что они допускают бесконечную скорость распространения тепла. Причина этого кроется в использованной выше формулировке второго начала термодинамики (4.69). В работе [67], которой мы будем следовать в этой части, Грин и Линдсей предложили заменить абсолютную температуру в неравенстве Клаузиуса — Дюгема некоторой новой функцией Ф, названной ими термодинамической температурой:

$$\rho \frac{D}{Dt}\eta - \left(\frac{h_k}{\Phi}\right)_{,k} - \frac{\overset{*}{e}}{\Phi} \geqslant 0. \tag{6.86}$$

Эти авторы предположили, что, когда скорость изменения температуры стремится к нулю, термодинамическая температура Ф совпадает с абсолютной температурой θ. Тогда с помощью обобщенного определения плотности свободной энергии

$$\psi = e - \Phi\eta \tag{6 87}$$

неравенство Клаузиуса — Дюгема можно представить в виде

$$\rho\left(\frac{D}{Dt}\psi + \eta\frac{D}{Dt}\Phi\right) - \frac{1}{2}T_{KL}\frac{D}{Dt}C_{KL} - \frac{\Phi_{,K}h_K}{\Phi} \leqslant 0. \tag{6.88}$$

Следуя Грину и Линдсею, выразим определяющие уравнения с помощью следующих зависимостей:

$$\begin{aligned}
t_{kl} &= \tilde{T}_{KL}\left(C_{MN};\ \theta;\ \frac{D}{Dt}\theta;\ \theta_{,N}\right) x_{k,K} x_{l,L},\\
h_k &= \tilde{h}_K\left(C_{MN};\ \theta;\ \frac{D}{Dt}\theta;\ \theta_{,N}\right) x_{k,K},\\
e &= e\left(C_{MN};\ \theta;\ \frac{D}{Dt}\theta;\ \theta_{,N}\right),\\
\eta &= \eta\left(C_{MN};\ \theta;\ \frac{D}{Dt}\theta;\ \theta_{,N}\right),\\
\psi &= \psi\left(C_{MN};\ \theta;\ \frac{D}{Dt}\theta;\ \theta_{,N}\right),\\
\Phi &= \Phi\left(C_{MN};\ \theta;\ \frac{D}{Dt}\theta;\ \theta_{,N}\right).
\end{aligned} \tag{6.89}$$

После подстановки уравнений $(6.89)_{5,6}$ в неравенство (6.88) получаем следующую формулировку второго начала

---
[1]) Подробное изложение теории вязкоупругих тел с учетом зависимости от скорости изменения температуры можно найти в книге [126].

термодинамики:

$$\rho_0\left(\frac{\partial\Psi}{\partial C_{KL}}+\eta\frac{\partial\Phi}{\partial C_{KL}}-\frac{1}{2\rho_0}T_{KL}\right)\frac{D}{Dt}C_{KL}+\rho_0\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,K}}+\eta\frac{\partial\Phi}{\partial\theta_{,K}}-\right.$$
$$\left.-\frac{1}{\rho_0\Phi}\frac{\partial\Phi}{\partial\left(\frac{D}{Dt}\theta\right)}h_K\right)\frac{D}{Dt}\theta_{,K}+\rho_0\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\eta\frac{\partial\Phi}{\partial\theta}\right)\frac{D}{Dt}\theta+$$
$$+\rho_0\left(\frac{\partial\psi}{\partial\left(\frac{D}{Dt}\theta\right)}+\eta\frac{\partial\Phi}{\partial\left(\frac{D}{Dt}\theta\right)}\right)\frac{D^2\theta}{Dt^2}-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial\Phi}{\partial\theta}\theta_{,K}h_K-\frac{1}{\Phi}\times$$
$$\times\frac{\partial\Phi}{\partial C_{MN}}C_{MN,K}h_K\leqslant 0. \qquad (6.90)$$

Полученное неравенство линейно по обобщенным скоростям $\frac{D}{Dt}C_{KL}$, $\frac{D}{Dt}\theta_{,K}$, $\frac{D^2}{Dt^2}\theta$ и градиенту тензора деформации $C_{MN,K}$. Однако коэффициенты перед этими величинами не являются независимыми, так как они зависят от теплового потока. Если мы допустим, что $\overset{*}{e}$ является произвольной наперед заданной функцией времени, то необходимые и достаточные условия справедливости неравенства (6.90) при произвольном возможном термодинамическом процессе имеют вид

$$\begin{gathered}
t_{kl}=2\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}}+\eta\frac{\partial\Phi}{\partial C_{KL}}\right)x_{k,K}x_{l,L},\\
h_k=\rho\left(\Phi\Big/\frac{\partial\Phi}{\partial\left(\frac{D}{Dt}\theta\right)}\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,K}}+\eta\frac{\partial\Phi}{\partial\theta_{,K}}\right)x_{k,K},\\
\frac{\partial\psi}{\partial\left(\frac{D}{Dt}\theta\right)}+\eta\frac{\partial\Phi}{\partial\left(\frac{D}{Dt}\theta\right)}=0,\\
h_K\frac{\partial\Phi}{\partial\theta_{,L}}+h_L\frac{\partial\Phi}{\partial\theta_{,K}}=0,\\
\frac{\partial\Phi}{\partial C_{MN}}h_K+\frac{\partial\Phi}{\partial C_{MK}}h_N=0,\\
\rho_0\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\eta\frac{\partial\Phi}{\partial\theta}\right)\frac{D}{Dt}\theta-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial\Phi}{\partial\theta}\theta_{,K}h_K\leqslant 0.
\end{gathered} \qquad (6.91)$$

Допустим теперь, что $h_Kh_K\neq 0$; тогда из соотношений $(6.91)_{4,5}$ получаем

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\theta_{,K}}=0, \quad \frac{\partial\Phi}{\partial C_{MN}}=0. \qquad (6.92)$$

В свою очередь из соотношений $(6.91)_{1,2}$ и (6.92) следует

$$t_{kl} = 2\rho \frac{\partial \psi}{\partial C_{KL}} x_{k,K} x_{l,L},$$
$$h_k = \rho \frac{\Phi}{\dfrac{\partial \Phi}{\partial [(D/Dt)\,\theta]}} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_{,K}} x_{k,K}. \tag{6.93}$$

С помощью соотношений (6.91), (6.92) и (6.93) уравнение (4.58), выражающее закон сохранения энергии, может быть преобразовано к виду

$$\rho_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \eta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) \frac{D}{Dt} \theta + \rho_0 \Phi \frac{D}{Dt} \eta + \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \theta_{,K}} \frac{D}{Dt} \theta_{,K} - h_{K,K} - \rho_0 \overset{*}{e} = 0. \tag{6.94}$$

В линейном варианте рассматриваемой теории термодинамическую температуру Φ и плотность свободной энергии аппроксимируют следующими квадратичными формами:

$$\Phi = \theta + \nu^{(0)} \frac{D}{Dt} \theta + \nu^{(1)} (\theta - \theta_0) \frac{D}{Dt} \theta + \nu^{(2)} \left(\frac{D}{Dt} \theta \right)^2, \tag{6.95}$$

$$\rho_0 \psi = \alpha^{(0)} - \alpha^{(1)} (\theta - \theta_0) - \alpha^{(2)} (\theta - \theta_0)^2 - \alpha^{(3)} \frac{D}{Dt} \theta - \alpha^{(4)} \left(\frac{D}{Dt} \theta \right)^2 - \alpha^{(5)} (\theta - \theta_0) \frac{D}{Dt} \theta + \left[\alpha_{KL} - \beta_{KL} (\theta - \theta_0) - \gamma_{KL} \frac{D}{Dt} \theta \right] \varepsilon_{KL} + \left[A_K^{(0)} + A_K^{(1)} (\theta - \theta_0) + A_K^{(2)} \frac{D}{Dt} \theta \right] \theta_{,K} + \frac{1}{2} E_{KLMN} \varepsilon_{KL} \varepsilon_{MN} + \frac{1}{2} \frac{\nu^{(0)}}{\theta_0} B_{KL} \theta_{,K} \theta_{,L} + A_{KLM} \varepsilon_{KL} \theta_{,M}. \tag{6.96}$$

Поскольку для основного состояния рассматриваемой среды

$$t_{kl} = 0, \quad \varepsilon_{kl} = 0, \quad \frac{D}{Dt} \theta = 0, \quad \theta = \theta_0. \tag{6.97}$$

получаем следующие ограничения на определяющие зависимости:

$$A_K^{(0)} = A_K^{(1)} = A_{KLM} = 0, \quad \alpha_{KL} = 0. \tag{6.98}$$

Разложение, аналогичное (6.96), можно провести и для плотности свободной энергии:

$$\rho_0 e = \bar{\alpha}^{(0)} + \bar{\alpha}^{(1)}(\theta - \theta_0) + \rho_0 c\left[(\theta - \theta_0) - \frac{(\theta - \theta_0)^2}{2\theta_0}\right] +$$
$$+ \rho_0 \tau \frac{D}{Dt}\theta + \bar{\alpha}^{(4)}\left(\frac{D}{Dt}\theta\right)^2 + \bar{\alpha}^{(5)}(\theta - \theta_0)\frac{D}{Dt}\theta +$$
$$+ \left(\theta_0 \bar{\beta}_{KL} - \bar{\gamma}_{KL}\frac{D}{Dt}\theta\right)\varepsilon_{KL} + \left[\bar{A}_K^{(0)} + \bar{A}_K^{(1)}(\theta - \theta_0) + \bar{A}_K^{(2)}\frac{D}{Dt}\theta\right]\theta_{,K} +$$
$$+ \frac{1}{2}E_{KLMN}\varepsilon_{KL}\varepsilon_{MN} + \frac{1}{2}\bar{B}_{KL}\theta_{,K}\theta_{,L}. \qquad (6.99)$$

После учета соотношений (6.94), (6.96) и (6.98) в $(6.91)_3$ и (6.93) приходим к следующим линейным определяющим уравнениям:

$$T_{KL} = E_{KLMN}\varepsilon_{MN} - \beta_{KL}(\theta - \theta_0) - \gamma_{KL}\frac{D}{Dt}\theta,$$
$$h_K = \frac{\theta_0 A_K^{(2)}}{\nu^{(0)}}\frac{D}{Dt}\theta + \beta_{KL}\theta_{,L}, \qquad (6.100)$$
$$\eta = \frac{1}{\nu^{(0)}\rho_0}\left[\alpha^{(3)} + \left(\alpha^{(5)} - \frac{\nu^{(1)}\alpha^{(3)}}{\nu^{(0)}}\right)(\theta - \theta_0) + \right.$$
$$\left. + 2\left(\alpha^{(4)} - \frac{\nu^{(2)}\alpha^{(3)}}{\nu^{(0)}}\right)\frac{D}{Dt}\theta + \gamma_{KL}\varepsilon_{KL} - A_K^{(2)}\theta_{,K}\right].$$

Соответствующее диссипативное неравенство $(6.91)_6$ принимает следующий конкретный вид:

$$\frac{1}{\nu^{(0)}}(\alpha^{(2)} + 2\nu^{(2)}\alpha^{(1)} - 2\alpha^{(4)})\left(\frac{D}{Dt}\theta\right)^2 + 2\frac{A_K\theta_{,K}}{\nu^{(0)}}\frac{D}{Dt}\theta +$$
$$+ \frac{B_{KL}}{\theta_0}\theta_{,K}\theta_{,L} \leqslant 0. \qquad (6.101)$$

С помощью уравнений (6.99), (6.100) и локальных формулировок (4.24), (4.58) закона сохранения количества движения и закона сохранения энергии получаем следующие основные уравнения, справедливые для однородных сред:

$$E_{KLMN}U_{M,NL} - \beta_{KL}\left(\theta - \theta_0 + \nu^{(0)}\frac{D}{Dt}\theta\right)_{,L} + \rho_0 f_K = \rho_0\frac{D^2 U_K}{Dt^2}, \qquad (6.102)$$
$$\rho_0 \tau\frac{D^2}{Dt^2}\theta + \rho_0 c\frac{D}{Dt}\theta + \theta_0\beta_{KL}\frac{D}{Dt}\varepsilon_{KL} + \left(\bar{A}_K^0 - \frac{\theta_0 A_K^{(2)}}{\nu^{(0)}}\right)\frac{D}{Dt}\theta_{,K} -$$
$$- B_{KL}\theta_{,KL} - \rho_0\overset{*}{e} = 0.$$

Как видно из второго уравнения (6.102), баланс тепла в рассматриваемой среде описывается гиперболическим дифферен-

циальным уравнением, которое не допускает бесконечной скорости распространения температурных возмущений.

Обобщение рассматриваемой теории, включающее в себя скорость изменения тензора деформации как реактивную переменную, было предложено Ивановым [75]. Определяющие уравнения, полученные этим автором в линейном случае, могут быть представлены в виде

$$T_{KL}=E_{KLMN}\varepsilon_{MN}+d_{KLMN}\frac{D}{Dt}\varepsilon_{MN}-(2b_{KL}+\alpha a_{KL})\frac{D}{Dt}\theta-2b_{KLM}\theta_{,M},$$
$$h_K=b_K\frac{D}{Dt}\theta-K_{KL}\theta_{,L}, \qquad (6.103)$$
$$\rho_0\eta=a+a_{KL}\varepsilon_{KL}+c\frac{\theta-\theta_0}{\theta_0}+\frac{h}{\theta_0}\frac{D}{Dt}\theta+\frac{b_K}{\theta_0}\theta_{,K}.$$

6.3. Вязкоупругие среды с памятью

Основной недостаток термодинамической теории сред скоростного типа заключается в том, что она применима только к процессам, протекающим с малой скоростью. Кроме того, ее нельзя использовать для моделирования релаксационных свойств активных переменных. Один из наиболее распространенных методов учета диссипативных эффектов состоит в постулировании связи между активными и реактивными переменными:

$$t_{kl}(t)=\underset{s=-\infty}{\overset{s=t}{\mathfrak{T}_{KL}}}[C_{MN}(s);\ \theta(s);\ \theta_{,N}(s)]\,x_{k,K}x_{l,L},$$
$$h_k(t)=\underset{s=-\infty}{\overset{s=t}{\mathfrak{H}_{K}}}[C_{MN}(s);\ \theta(s);\ \theta_{,N}(s)]\,x_{k,K},$$
$$e(t)=\underset{s=-\infty}{\overset{s=t}{\mathfrak{E}}}[C_{MN}(s);\ \theta(s);\ \theta_{,N}(s)], \qquad (6.104)$$
$$\eta(t)=\underset{s=-\infty}{\overset{s=t}{\mathrm{H}}}[C_{MN}(s);\ \theta(s);\ \theta_{,N}(s)],$$
$$\psi(t)=\underset{s=-\infty}{\overset{s=t}{\Psi}}[C_{MN}(s);\ \theta(s);\ \theta_{,N}(s)].$$

Определяющие уравнения, в которых связь между тензором напряжения и тензором деформации имеет интегральный вид, были использованы еще Больцманом (1874 г.) [25] и значительно позднее Вольтерра (1909 г.) [140]. Современная теория вязкоупругих сред с памятью построена Коулменом и Мизелем [40, 41, 44], Маккарти [89], Гуртином [70], Ван-гом [141], Работновым [19], Седовым [20], Ильюшиным и Победря [10] и др.

6.3.1. Основные понятия и математические символы теории сред с памятью

Рассмотрим пространство $\mathfrak{U}$ упорядоченных троек

$$\Lambda(t) = (C_{KL}\mathbf{I}_K \otimes \mathbf{I}_L;\ \theta;\ \theta_K\mathbf{I}_K) \in \mathfrak{U}. \quad (6.105)$$

$\Lambda(t)$ будем называть локальным состоянием рассматриваемой среды. В пространстве $\mathfrak{U}$ введем норму

$$|\Lambda(t)| = [C_{KL}C_{KL} + \theta^2 + \theta_{,K}\theta_{,K}]^{1/2}. \quad (6.106)$$

Под локальной историей сплошной среды мы понимаем совокупность всех прошлых локальных состояний

$$\Lambda^t(s) \equiv \Lambda(t-s), \quad s > 0. \quad (6.107)$$

В соответствии с принципом убывания памяти состояния более отдаленное прошлое влияет слабее на локальное состояние среды в данный момент. Это можно учесть с помощью функции памяти $\gamma^2(s)$, которая является монотонно убывающей, ограниченной, положительной и квадратично интегрируемой:

$$\int_0^\infty \gamma^2(s)\,ds < +\infty, \quad \gamma^2(s) < +\infty. \quad (6.108)$$

Через H обозначим пространство локальных историй, для которых норма

$$\|\Lambda(\cdot)\| \equiv \left[\int_0^\infty \gamma^2(s)\,\Lambda^t(s)\cdot\Lambda^t(s)\,ds\right]^{1/2} \quad (6.109)$$

является конечной величиной. Если ввести скалярное произведение

$$\langle\Lambda_1(\cdot),\ \Lambda_2(\cdot)\rangle = \int_0^\infty \gamma^2(s)\,\Lambda_1^t(s)\cdot\Lambda_2^t(s)\,ds, \quad (6.110)$$

то пространство H превратится в гильбертово пространство. Норма разности двух историй тогда имеет вид

$$\|\Lambda_1(\cdot),-\Lambda_2(\cdot)\| = \left(\int_0^\infty \gamma^2(s)\,(\Lambda_1^t(s) - \Lambda_2^t(s))\cdot(\Lambda_1^t(s) - \Lambda_2^t(s))\,ds\right)^{1/2}. \quad (6.111)$$

Поскольку $\gamma^2(s)$ — убывающая функция, из соотношения (6.111) следует, что более отдаленные во времени различия локальных историй меньше влияют на норму.

В наиболее общем виде определяющие уравнения сред с памятью могут быть представлены с помощью функциона-

лов вида

$$\mathbf{F} = \hat{\mathbf{F}}\,[\Lambda(t);\ \Lambda^t(s)] \equiv \mathop{\mathfrak{F}}_{s=0}^{s=\infty}[\Lambda(t);\ \Lambda^t(s)], \qquad (6.112)$$

где локальное состояние $\Lambda(t)$ и локальная история $\Lambda^t(s)$ принадлежат соответственно нормированным пространствам $\mathfrak{U}$ и H.

Для целей, которые здесь преследуются, необходимо воспользоваться некоторым обобщением операции дифференцирования функций.

Говорят, что функция f: $R \to R$ дифференцируема в R, если существует функция f': $R \to R$, такая, что

$$\lim_{h \to 0}\left(\frac{f(x+h)-f(x)}{h} - f'(x)\right) \to 0. \qquad (6.113)$$

Пусть g: $R^3 \to R$. Через y обозначим произвольный вектор из R^3. Производной по направлению **y** называют функцию $\frac{\partial}{\partial \mathbf{y}} g$: $R^3 \otimes R^3 \to R$, которая определяется равенством

$$\lim_{\alpha \to 0}\left(\frac{g(\mathbf{x}+\alpha\mathbf{y})-g(\mathbf{x})}{\alpha} - \frac{\partial g}{\partial \mathbf{y}}(\mathbf{x})\right) \to 0. \qquad (6.114)$$

Обобщением производной по направлению в функциональном пространстве является производная Гато. Пусть $\mathscr{E}$ и $\mathscr{G}$ — два банаховых пространства и пусть задана функциональная зависимость $\hat{\mathbf{F}}$: $\mathscr{H} \to \mathscr{G}$, где $\mathscr{H}$ — открытое подмножество $\mathscr{E}$. Производной Гато называют функциональную зависимость $d\mathbf{F}(\mathbf{x})(\mathbf{y})$: $\mathscr{H} \otimes \mathscr{E} \to \mathscr{G}$, которая определяется равенством

$$\lim_{\alpha \to 0}\left(\frac{\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{x}+\alpha\mathbf{y})-\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{x})}{\alpha} - d\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{x})(\mathbf{y})\right) \to 0, \quad \mathbf{x} \in \mathscr{H}, \quad \mathbf{y} \in \mathscr{E}. \qquad (6.115)$$

Величину $d\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{x})(\mathbf{y})$ принято называть слабой производной.

Если предельный переход в (6.115) совершается по норме, то производная называется сильной, или производной Фреше $d\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{x}|\mathbf{y})$ [119]. Если производная Фреше существует, то она является и производной Гато. В свою очередь если производная Гато существует и непрерывна в точке **x**, то она является и производной Фреше, т. е.

$$d\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{x}\,|\,\mathbf{y}) = d\hat{\mathbf{F}}(\mathbf{x})(\mathbf{y}). \qquad (6.116)$$

Рискуя сузить общность рассмотрения, мы ограничимся только этим последним случаем. Рассмотрим материальную производную определяющего функционала (6.112)

$$\frac{D}{Dt}\mathbf{F}(t) = \lim_{\alpha \to 0}\frac{\hat{\mathbf{F}}\left[\Lambda(t+\alpha),\ \Lambda^{t+\alpha}(s)\right] - \hat{\mathbf{F}}\left[\Lambda(t),\ \Lambda^t(s)\right]}{\alpha}. \qquad (6.117)$$

С помощью выражений для скорости изменения состояния

$$\dot{\Lambda}(t) = \frac{D}{Dt}\Lambda(t) \tag{6.118}$$

и скорости истории

$$\dot{\Lambda}(s) = \lim_{\alpha \to 0} \frac{\Lambda^{t+\alpha}(s) - \Lambda^t(s)}{\alpha} = \lim_{\alpha \to 0} \frac{\Lambda(t+\alpha-s) - \Lambda(t-s)}{\alpha} \tag{6.119}$$

уравнение (6.117) можно представить в виде

$$\frac{D}{Dt}\mathbf{F}(t) = \lim_{\alpha \to 0} \frac{\hat{\mathrm{F}}[\Lambda(t) + \alpha\dot{\Lambda}(t),\ \Lambda^t(s) + \alpha\dot{\Lambda}^t(s) - \hat{\mathrm{F}}[\Lambda(t),\ \Lambda^t(s)]]}{\alpha}; \tag{6.120}$$

это не что иное, как определение производной Гато. Следовательно, материальную производную определяющего функционала можно представить в виде[1])

$$\frac{D}{Dt}\mathbf{F}(t) = \frac{\partial}{\partial\Lambda}\hat{\mathbf{F}}[\Lambda(t),\ \Lambda^t(s)]\cdot\dot{\Lambda}(t) + d\hat{\mathbf{F}}\left(\Lambda(t),\ \Lambda^t(s)\,|\dot{\Lambda}^t(s)\right), \tag{6.121}$$

где

$$\frac{\partial}{\partial\Lambda}\hat{\mathbf{F}}[\Lambda(t),\ \Lambda^t(s)]\cdot\dot{\Lambda}(t) = \frac{\partial}{\partial C_{KL}}\hat{\mathbf{F}}(\Lambda(t),\ \Lambda^t(s))\frac{D}{Dt}C_{KL} + \\ + \frac{\partial}{\partial\theta}\hat{\mathbf{F}}(\Lambda(t),\ \Lambda^t(s))\frac{D}{Dt}\theta + \frac{\partial}{\partial\theta_{,K}}\hat{\mathbf{F}}(\Lambda(t),\ \Lambda^t(s))\frac{D}{Dt}\theta_{,K}. \tag{6.122}$$

6.3.2. Определяющие уравнения. Нелинейная теория

С помощью соотношений $(6.104)_5$, (6.121) и (6.122) диссипативное неравенство (4.83) можно представить в виде

$$\rho\left[\frac{\partial\hat{\psi}}{\partial\theta}(\Lambda(t),\ \Lambda^t(s)) + \eta\right]\frac{D}{Dt}\theta + \rho\left[\frac{\partial\hat{\psi}}{\partial C_{KL}}(\Lambda(t),\ \Lambda^t(s)) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2\rho}t_{kl}X_{K,k}X_{L,l}\right]\frac{D}{Dt}C_{KL} + \rho\frac{\partial\hat{\psi}}{\partial\theta_{,K}}(\Lambda(t),\ \Lambda^t(s))\frac{D}{Dt}\theta_{,K} + \\ + \rho\, d\hat{\psi}\left((\Lambda(t),\ \Lambda^t(s))\,|\,\dot{\Lambda}^t(s)\right) - \frac{\theta_{,k}h_k}{\theta} \leqslant 0. \tag{6.123}$$

Необходимые и достаточные условия справедливости неравенства (6.123) для произвольного термодинамически допу-

[1]) Более строгий вывод уравнения (6.121) читатель может найти в работах [40, 41, 44, 51].

стимого процесса имеют вид

$$t_{kl} = 2\rho \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial C_{KL}} (\Lambda(t), \Lambda^t(s)) x_{k,K} x_{l,L}, \tag{6.124}$$

$$\eta = -\rho \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta} (\Lambda(t), \Lambda^t(s)), \tag{6.125}$$

$$\frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \theta_{,K}} (\Lambda(t), \Lambda^t(s)) = 0, \tag{6.126}$$

$$d\hat{\psi}\left((\Lambda(t), \Lambda^t(s)) \mid \dot{\Lambda}^t(s)\right) - (\theta_{,k} h_k/\theta) \leqslant 0. \tag{6.127}$$

Неравенство (6.127) является формулировкой второго начала термодинамики для сред с памятью.

6.3.3. *Определяющие уравнения. Линейная теория*

Из уравнений (6.124)—(6.126) следует, что плотность свободной энергии, тензор напряжения и плотность энтропии не зависят от значений градиента температуры в данный момент. Термодинамическая теория, в которой учтена история градиента температуры, была предложена Эрингеном [62], Нунциато (см. [8]) и другими авторами. Учет истории градиента температуры дискутировался Коулменом, Мизелем и Гуртином [38, 42]. Они считают, что этот учет является нарушением принципа локальности и аналогичен учету второго градиента деформации.

Пренебрегая вкладом истории градиента температуры в выражении для плотности свободной энергии и принимая во внимание ограничения (6.126), определяющие уравнения можно представить в следующем общем виде:

$$\begin{aligned}
t_{kl} &= \underset{s>0}{\hat{\hat{T}}_{KL}} \left(C_{MN}(t);\ \theta(t);\ C^t_{MN}(s);\ \theta^t(s)\right) x_{k,K} x_{l,L},\\
h_k &= \underset{s>0}{\hat{\hat{h}}_K} \left(C_{MN}(t);\ \theta(t);\ C^t_{MN}(s);\ \theta^t(s);\ \theta_{,K}(t)\right) x_{k,K},\\
\eta &= \underset{s>0}{\hat{\eta}} \left(C_{MN}(t);\ \theta(t);\ C^t_{MN}(s);\ \theta^t(s)\right),\\
e &= \underset{s>0}{\hat{e}} \left(C_{MN}(t);\ \theta(t);\ C^t_{MN}(s);\ \theta^t(s)\right),\\
\psi &= \underset{s>0}{\hat{\psi}} \left(C_{MN}(t);\ \theta(t);\ C^t_{MN}(s);\ \theta^t(s)\right).
\end{aligned} \tag{6.128}$$

В последующем рассмотрении мы будем использовать локальное состояние

$$\mathbf{\Pi}(t) \equiv (E_{KL} \mathbf{I}_K \otimes \mathbf{I}_L;\ \theta(t) - \theta_0) \tag{6.129}$$

и локальную историю $\mathbf{\Pi}^t(s)$, включающую в себя все прошлые локальные состояния:

$$\underset{s>0}{\mathbf{\Pi}^t(s)} \equiv (E_{KL}(t-s)\,\mathbf{I}_K \otimes \mathbf{I}_L;\ \theta(t-s)-\theta_0). \qquad (6.130)$$

Здесь через θ_0 обозначена равновесная температура, в окрестности которой находится термодинамическая система. Для удобства представим плотность свободной энергии в виде функционала, зависящего от локального состояния $\mathbf{\Pi}(t)$ и разностной истории:

$$\mathbf{\Pi}_d^t(s) \equiv \mathbf{\Pi}^t(s) - \mathbf{\Pi}(t). \qquad (6.131)$$

Допустим теперь, что соответствующий функционал m раз дифференцируем по $\mathbf{\Pi}(t)$ и n раз по $\mathbf{\Pi}^t(s)$ в смысле Фреше. При сделанных предположениях функционал $\hat{\psi}$ можно разложить в ряд Фреше:

$$\hat{\psi}(\mathbf{\Pi}(t),\ \mathbf{\Pi}_d^t(s)) = \hat{\psi}(\mathbf{\Pi}(t),\ 0) + d\hat{\psi}((\mathbf{\Pi}(t),\ 0)\,|\,\mathbf{\Pi}_d^t(s)) +$$
$$+\frac{1}{2}d^2\hat{\psi}((\mathbf{\Pi}(t),\ 0)\,|\,\mathbf{\Pi}_d^t(s),\ \mathbf{\Pi}_d^t(s)) + \frac{1}{6}d^3\hat{\psi}((\mathbf{\Pi}(t),\ 0)\,|\,\mathbf{\Pi}_d^t(s),$$
$$\mathbf{\Pi}_d^t(s),\ \mathbf{\Pi}_d^t(s)) + \ldots + O(\|\mathbf{\Pi}_d^t(s)\|^n), \qquad (6.132)$$

где $O(\|\mathbf{\Pi}_d^t(s)\|^n) \to 0$ при $n \to \infty$. Каждый член ряда (6.132) можно в свою очередь разложить в ряд по степеням $\mathbf{\Pi}(t)$;

$$d^k\hat{\psi}((\mathbf{\Pi}(t),\ 0)\,|\,\mathbf{\Pi}_d^t(s),\ \ldots,\ \mathbf{\Pi}_d^t(s)) =$$
$$= d^k\hat{\psi}((0,\ 0)\,|\,\mathbf{\Pi}_d^t(s),\ \ldots,\ \mathbf{\Pi}_d^t(s)) + d^k\frac{\partial}{\partial\mathbf{\Pi}}\hat{\psi}((0,\ 0)\,|\,\mathbf{\Pi}_d^t(s),\ \ldots$$
$$\ldots,\ \mathbf{\Pi}_d^t(s))\cdot\mathbf{\Pi}(t) + \frac{1}{2}d^k\frac{\partial^2}{\partial\mathbf{\Pi}\,\partial\mathbf{\Pi}}\hat{\psi}((0,\ 0)\,|\,\mathbf{\Pi}_d^t(s),\ \ldots,\ \mathbf{\Pi}_d^t(s)) \times$$
$$\times(\mathbf{\Pi}(t)\otimes\mathbf{\Pi}(t)) + \ldots + \frac{1}{m!}d^k\frac{\partial^m}{\partial\mathbf{\Pi}\ldots\partial\mathbf{\Pi}}\hat{\psi}((0,\ 0)\,|\,\mathbf{\Pi}_d^t(s),\ \ldots$$
$$\ldots,\ \mathbf{\Pi}_d^t(s))\cdot\underbrace{(\mathbf{\Pi}(t)\otimes\mathbf{\Pi}(t)\ldots\otimes\mathbf{\Pi}(t))}_{m} + O(|\mathbf{\Pi}(t)|^m), \qquad (6.133)$$

где $O(|\mathbf{\Pi}(t)|^m) \to 0$ при $m \to \infty$. Остаточные члены $O(\|\mathbf{\Pi}_d^t\|^n)$ и $O(\mathbf{\Pi}|(t)|^m)$ стремятся к нулю при произвольных n и m, когда $\|\mathbf{\Pi}_d^t(s)\|$, $|\mathbf{\Pi}(t)| \to 0$. Поэтому если локальное состояние и локальная история являются величинами малыми в смысле нормы, то ряд (6.132) можно аппроксимировать следующей функциональной квадратичной формой:

$$\rho_0\hat{\psi} = A + \mathbf{B}\cdot\mathbf{\Pi} + \int_0^\infty \mathbf{F}(s)\cdot\mathbf{\Pi}_d^t(s)\,ds +$$
$$+\frac{1}{2}\iint_0^\infty \mathbf{F}(s_1,\ s_2)\cdot(\mathbf{\Pi}_d^t(s_1)\otimes\mathbf{\Pi}_d^t(s_2))\,ds_1\,ds_2. \qquad (6.134)$$

Для величин $\mathbf{B}$, $\mathbf{F}(s)$ и $\mathbf{F}(s_1, s_2)$ здесь используется представление в виде декомпозиции

$$\mathbf{B} \equiv (\{B_{KL}\},\ B^{\theta}),\quad \mathbf{F}(s) \equiv (\{F_{KL}(s)\},\ F^{\theta}(s)),$$
$$\mathbf{F}(s_1, s_2) \equiv \begin{pmatrix} \{E_{KLMN}(s_1, s_2)\} & \{N_{KL}(s_1, s_2)\} \\ \{N_{KL}(s_1, s_2)\} & K \end{pmatrix}, \tag{6.135}$$

где

$$E_{KLMN}(s_1, s_2) = E_{KLMN}(s_2, s_1),$$
$$E_{KLMN}(s_1, s_2) = E_{MNKL}(s_1, s_2) = E_{LKMN}(s_1, s_2), \tag{6.136}$$
$$N_{KL}(s_1, s_2) = N_{KL}(s_2, s_1),\quad N_{KL}(s_1, s_2) = N_{LK}(s_1, s_2).$$

Из уравнений (6.124) и (6.125), а также функционального представления (6.134) для плотности свободной энергии и декомпозиции (6.135) следуют определяющие уравнения

$$T_{KL} = \tilde{B}_{KL} + \tilde{E}_{KLMN}E_{MN} + N_{KL}(\theta - \theta_0) +$$
$$+ \int_0^{\infty} E_{KLMN}(s)\, E_{MN}(t - s)\, ds + \int_0^{\infty} N_{KL}(s)\, \theta(t - s)\, ds,$$
$$-\rho_0\eta = \tilde{B}^{\theta} + N_{KL}E_{KL} + \tilde{K}(\theta - \theta_0) + \tag{6.137}$$
$$+ \int_0^{\infty} N_{KL}(s)\, E_{KL}(t - s)\, ds + \int_0^{\infty} K(s)\,(\theta(t - s) - \theta_0)\, ds,$$

где

$$\tilde{B}_{KL} = B_{KL} - \int_0^{\infty} F_{KL}(s)\, ds,\quad \tilde{E}_{KLMN} = -\iint_0^{\infty} E_{KLMN}(s_1, s_2)\, ds_1 ds_2,$$
$$\tilde{N}_{KL}(s) = -\int_0^{\infty} N_{KL}(s, s_2)\, ds_2,\quad E_{KLMN}(s) = -\int_0^{\infty} E_{KLMN}(s, s_2)\, ds_2,$$
$$N_{KL}(s) = -\int_0^{\infty} N_{KL}(s, s_2)\, ds_2,\quad \tilde{B}^{\theta} = B^{\theta} - \int_0^{\infty} F^{\theta}(s)\, ds, \tag{6.138}$$
$$\tilde{K} = \iint_0^{\infty} K(s_1, s_2)\, ds_1\, ds_2,\quad K(s) = -\int_0^{\infty} K(s, s_2)\, ds_2.$$

Из принципа существования основного состояния получаем

$$B_{KL} = \int_0^{\infty} F_{KL}(s)\, ds. \tag{6.139}$$

В рассматриваемой нами линейной теории определяющих уравнений диссипативное неравенство (6.127) принимает вид

$$\int_0^\infty \mathbf{F}(s)\cdot\frac{d}{ds}\boldsymbol{\Pi}_d^t(s)\,ds+\iint_0^\infty \mathbf{F}(s_1,\,s_2)\cdot\left(\boldsymbol{\Pi}_d^t(s_1)\otimes\frac{d}{ds_2}\boldsymbol{\Pi}_d^t(s_2)\right)ds_1ds_2$$
$$-(\theta_{,k}h_k/\theta)\leqslant 0. \qquad (6.140)$$

Поскольку локальное состояние и локальная разностная история не содержат градиента температуры, необходимые и достаточные условия для справедливости неравенства (6.140) имеет вид

$$\mathbf{F}(s)=0,$$
$$\frac{1}{2}\iint_0^\infty \boldsymbol{\Phi}(s_1,\,s_2)\cdot\left(\frac{d}{ds_1}\boldsymbol{\Pi}^t(s_1)\otimes\frac{d}{ds_2}\boldsymbol{\Pi}^t(s_2)\right)ds_1\,ds_2\geqslant 0, \qquad (6.141)$$
$$\theta_{,k}h_k\geqslant 0,$$

где $\boldsymbol{\Phi}(s_1,\,s_2)\equiv\int_{s_1}^\infty \mathbf{F}(s_3,\,s_2)\,ds_3$.

В рассматриваемом здесь линейном варианте из соотношения $(6.141)_3$ следует закон Фурье

$$h_K=\lambda_{KL}\theta_{,L}, \qquad (6.142)$$

где λ_{KL} — неотрицательно определенная симметричная матрица.

6.3.4. Обобщенное уравнение теплопроводности

Как было отмечено в разд. 6.1 и 6.2, основным недостатком классической теории теплопроводности является то, что она допускает неприемлемую с физической точки зрения бесконечную скорость распространения тепла. Этот парадокс был замечен еще Максвеллом [87], который предпринял и первую попытку обобщения классической теории Фурье. В наше время аналогичные обобщения предлагались Каттанео [37], Вернотте [137], Лыковым [83] и др. Эти обобщения сводятся к следующему уравнению теплопроводности:

$$h_K+\tau_r\frac{D}{Dt}h_K=\lambda_{KL}\theta_{,L}, \qquad (6.143)$$

где τ_r — время релаксации «температурных напряжений».

Парадокс бесконечной скорости распространения тепла не имеет места в случае термоупругих сред, зависящих от скорости изменения температуры. Уравнение для потока тепла (6.103) имеет в этом случае вид

$$h_K=b_K\frac{D}{Dt}\theta-K_{KL}\theta_{,L}. \qquad (6.144)$$

Строгая формулировка неклассической теории теплопроводности, обобщающей результаты (6.143) и (6.144), может быть получена на основе термодинамики сред с памятью. В отличие от работ [38, 42] в определяющие заисимости мы включим и историю градиента температуры, что эквивалентно допущению слабой нелокальности. Как показано Петровым и Вылчановым [18], это открывает возможность построения гораздо более общей модели, объединяющей в себя ряд хорошо известных теорий.

Рассмотрим недеформируемое тело, плотность свободной энергии которого определяется выражением

$$\rho_0\hat{\psi} = A + B^{\theta}(\theta(t) - \theta_0) + \int_0^{\infty} \tilde{\mathbf{F}}(s) \cdot \tilde{\mathbf{\Pi}}_d^t(s)\,ds + \frac{1}{2}\iint_0^{\infty} \tilde{\mathbf{F}}(s_1, s_2) \cdot \left(\tilde{\mathbf{\Pi}}_d^t(s_1) \otimes \tilde{\mathbf{\Pi}}_d^t(s_2)\right) ds_1\,ds_2, \tag{6.145}$$

где

$$\tilde{\mathbf{\Pi}}_d^t(s) \equiv \left(\theta^t(s) - \theta(t),\ \{\theta^t_{,K}(s)\}\right),$$
$$\tilde{\mathbf{F}}(s) \equiv \left(F^{\theta}(s),\ \{F_K(s)\}\right), \tag{6.146}$$
$$\tilde{\mathbf{F}}(s_1, s_2) \equiv \begin{pmatrix} K(s_1, s_2) & \{N_K(s_1, s_2)\} \\ \{N_K(s_1, s_2)\} & \{R_{KL}(s_1, s_2)\} \end{pmatrix}.$$

Из соотношений (6.125), (6.145) и (6.146) получаем следующее выражение для плотности энтропии:

$$-\rho_0\eta = B^{\theta} + \tilde{K}(\theta(t) - \theta_0) + \int_0^{\infty} K(s)[\theta(t-s) - \theta_0]\,ds + \int_0^{\infty} N_K(s)\theta_{,K}(t-s)\,ds, \tag{6.147}$$

где $\tilde{K}$ и $K(s)$ определяются выражениями $(6.138)_{6,8,9}$.

Диссипативное неравенство (6.127) принимает тогда следующий вид:

$$\tilde{\mathbf{F}}(0) \cdot \tilde{\mathbf{\Pi}}_d^t(0) - \int_0^{\infty} \left(\frac{d}{ds}\tilde{\mathbf{F}}(s)\right) \cdot \tilde{\mathbf{\Pi}}_d^t(s)\,ds + \tilde{\mathbf{\Pi}}_d^t(0) \cdot \int_0^{\infty} \tilde{\mathbf{F}}(s, 0) \times \tilde{\mathbf{\Pi}}_d^t(s)\,ds - \frac{1}{2}\iint_0^{\infty} \left(\frac{d}{ds_2}\tilde{\mathbf{F}}(s_1, s_2)\right) \cdot \left(\tilde{\mathbf{\Pi}}_d^t(s_1) \otimes \tilde{\mathbf{\Pi}}_d^t(s_2)\right) ds_1\,ds_2 - \frac{1}{\theta}\theta_{,k}h_k \leqslant 0. \tag{6.148}$$

С помощью разложения (6.146) получаем окончательно

$$\left(-\int_0^\infty \frac{d}{ds}(F^\theta(s), \{F_K(s)\}\right) \cdot \begin{pmatrix} \theta(t-s)-\theta(t) \\ \{\theta_{,K}(t-s)\} \end{pmatrix} ds -$$

$$-\iint_0^\infty \begin{pmatrix} \theta(t-s_1)-\theta(t) \\ \{\theta_{,K}(s_1)\} \end{pmatrix} \cdot \frac{d}{ds_2} \begin{pmatrix} K(s_1, s_2) & \{N_K(s_1, s_2)\} \\ \{N_K(s_1, s_2)\} & \{R_{KL}(s_1, s_2)\} \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} \theta(t-s_2)-\theta(t) \\ \{\theta_{,K}(s_2)\} \end{pmatrix} ds_1\, ds_2 + \dot{\theta}_{,K}(t) \times$$

$$\times \left\{\int_0^\infty N_K(s, 0)[\theta(t-s)-\theta(t)]\, ds + \int_0^\infty R_{KL}(s, 0)\theta_{,L}(t-s)\, ds + \right.$$

$$\left. + F_K(0) - h_K\right\} \leqslant 0. \qquad (6.149)$$

Необходимые и достаточные условия справедливости диссипативного неравенства (6.149) имеют следующий вид:

1. $F^\theta(s) \equiv 0, \quad F_K(s) \equiv 0.$
2. Матрица

$$\frac{d}{ds_2} \begin{pmatrix} K(s_1, s_2) & \{N_K(s_1, s_2)\} \\ \{N_K(s_1, s_2)\} & \{R_{KL}(s_1, s_2)\} \end{pmatrix} \qquad (6.150)$$

должна быть отрицательно определенной.

3. Поток тепла должен определяться выражением

$$h_K = \lambda_{KL}\theta_{,L}(t) + \int_0^\infty R_{KL}(s, 0)\theta_{,L}(t-s)\, ds +$$

$$+ \int_0^\infty N_K(s, 0)[\theta(t-s)-\theta(s)]\, ds, \qquad (6.151)$$

где λ_{KL} — отрицательно определенная симметричная матрица.

Уравнение (6.151) представляет собой чрезвычайно общую формулировку закона теплопроводности. В случае отсутствия памяти имеем

$$R_{KL}(s, 0) \equiv 0, \quad N_K(s, 0) \equiv 0, \quad s > 0; \qquad (6.152)$$

при этом из (6.151) получаем классическую формулировку закона теплопроводности. Если $\lambda_{KL} \equiv 0$, $N_k(s, 0) \equiv 0$, $s > 0$, то получаем уравнение

$$h_K = \int_0^\infty R_{KL}(s, 0)\theta_{,L}(t-s)\, ds, \qquad (6.153)$$

которое впервые было предложено Гуртином и Пипкином [71].

Рассмотрим частный случай, когда ядро $R_{KL}(s, 0)$ представляется экспоненциальной функцией

$$R_{KL}(s, 0) = A_{KL} e^{-s/\tau_r}, \qquad (6.154)$$

где A_{KL} — независящий от времени тензор, а скалярная величина τ_r является временем релаксации «температурных напряжений». Из соотношений (6.153) и (6.154) получаем

$$\frac{D}{Dt} h_K = A_{KL} \theta_{,L}(t) - \frac{1}{\tau_r} \int_0^\infty A_{KL} e^{-s/\tau_r} \theta_{,L}(t-s)\, ds. \qquad (6.155)$$

После подстановки выражения (6.153) в уравнение (6.155) получаем обобщенный закон теплопроводности, предложенный Лыковым [83]:

$$h_K + \tau_r \frac{D}{Dt} h_K = \tau_r A_{KL} \theta_{,L}. \qquad (6.156)$$

Если $R_{KL}(s, 0) \equiv 0$, $s > 0$, то уравнение теплопроводности принимает вид

$$h_K = \lambda_{KL} \theta_{,L} + \int_0^\infty N_K(s, 0) [\theta(t-s) - \theta(t)]\, ds. \qquad (6.157)$$

Допустим, что система характеризуется очень быстро убывающей памятью; тогда функцию $N_K(s, 0)$ можно аппроксимировать с помощью асимметричной функцией Дирака и ее производной:

$$N_K(s, 0) = A_K \delta_+(s) + B_K \frac{d}{ds} \delta_+(s), \qquad (6.158)$$

где A_K и B_K — постоянные векторы. После подстановки выражения (6.158) в уравнении (6.157) получаем обобщенный закон теплопроводности, предложенный Грином и Линдсеем:

$$h_K = \lambda_{KL} \theta_{,L} + B_K \frac{D}{Dt} \theta. \qquad (6.159)$$

Если допустить, что ядро $R_{KL}(s, 0) \neq 0$, но является очень быстро убывающей функцией, и положить по аналогии с (6.156)

$$R_{KL}(t, 0) = \tilde{A}_{KL} \delta_+(t) + \tilde{B}_{KL} \frac{D}{Dt} \delta_+(t), \qquad (6.160)$$

то получим следующее новое обобщение уравнения теплопроводности:

$$h_K = (\lambda_{KL} + \tilde{A}_{KL}) \theta_{,L} + \tilde{B}_{KL} \frac{D}{Dt} \theta_{,L} + B_K \frac{D}{Dt} \theta. \qquad (6.161)$$

На основе представленных выше обобщенных законов теплопроводности мы приходим, таким образом, к обобщенному закону теплового баланса, свободному от парадокса бесконечной скорости распространения тепла.

6.4. Вязкоупругие среды с внутренними параметрами

Эволюция системы. Допустим, что состояние рассматриваемой сплошной среды можно параметризовать в окрестности любой материальной точки с помощью температуры θ, градиента температуры $\theta_{,K}$ и тензора деформации C_{KL}, которые мы будем называть внешними параметрами, а также определенным числом величин $\alpha^{(k)}$, $k=1, 2, \ldots, N$, называемых внутренними параметрами, которые характеризуют усредненное по ансамблю движение на молекулярном, атомном и субатомном уровнях.

Величину

$$\tilde{\Lambda} \equiv \{(C_{KL}\}, \theta - \theta_0, \{\theta_{,K}\}) \tag{6.162}$$

назовем внешним локальным состоянием, а величину

$$\alpha \equiv (\alpha^{(1)}, \alpha^{(2)}, \ldots, \alpha^{(N)}) \tag{6.163}$$

назовем внутренним локальным состоянием.

Локальным состоянием назовем совокупность внешнего и внутреннего локальных состояний $\tilde{\mathbf{X}} \equiv (\tilde{\Lambda}, \alpha)$. Будем рассматривать его как элемент линейного пространства с квадратичной нормой:

$$|\tilde{\mathbf{X}}| = \sqrt{\tilde{\Lambda} \cdot \tilde{\Lambda} + \alpha \cdot \alpha}. \tag{6.164}$$

Предположим, что эволюция внутреннего локального состояния представляет собой марковский процесс. Это означает, что скорость изменения внутреннего состояния определяется только состоянием системы:

$$\frac{D}{Dt}\alpha = \hat{f}(\tilde{\mathbf{X}}).$$

Введение в термодинамику внутренних параметров связано с именем Мейкснера [90—96], который является пионером в этом направлении. Современная термодинамическая теория сред с внутренними параметрами, основанная на неравенстве Клаузиуса — Дюгема, построена Коулменом и Гуртином [43]. Оригинальный анализ проблемы существования неравновесной энтропии и температуры для сред с внутренними параметрами был проведен Силави [116]. В развиваемой здесь теории использование внутренних параметров связано с исследованиями в области вязкоупругости, проведенными Коларовым, Балтовым и Бончевой [2, 12, 22], и с работами Бранкова и Петрова по построению определяющих уравнений сред со сложными реологическими свойствами [3—5, 14, 16, 31—33].

Определяющие уравнения. Нелинейная теория. В наиболее общем виде определяющие зависимости рассматриваемой

термодинамической среды могут быть представлены с помощью уравнений

$$t_{kl} = \tilde{T}_{KL}[\tilde{\mathbf{X}}(t)]\, x_{k,K} x_{l,L}, \quad h_k = \tilde{h}_K[\tilde{\mathbf{X}}(t)]\, x_{k,K},$$
$$\psi = \psi[\tilde{\mathbf{X}}(t)], \quad e = e[\tilde{\mathbf{X}}(t)], \tag{6.165}$$
$$\eta = \eta[\tilde{\mathbf{X}}(t)], \quad \frac{D}{Dt}\alpha = \hat{f}[\tilde{\mathbf{X}}(t)].$$

С учетом уравнений $(6.165)_3$ и $(6.165)_6$ и диссипативного неравенства (4.83) получаем следующую формулировку второго начала термодинамики:

$$\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \eta\right)\frac{D}{Dt}\theta + \rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}} - \frac{1}{2\rho} t_{kl} X_{K,k} X_{L,l}\right)\frac{D}{Dt}C_{KL} +$$
$$+ \rho\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,K}}\frac{D}{Dt}\theta_{,K} + \rho\frac{\partial\psi}{\partial\alpha}\cdot\hat{f} - \frac{1}{\theta}\theta_{,k}h_k \leqslant 0. \tag{6.166}$$

Необходимые и достаточные условия справедливости этого неравенства при произвольном термодинамически допустимом процессе имеют вид

$$t_{kl} = 2\rho\frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}} x_{k,K} x_{l,L}, \quad \eta = -\frac{\partial\psi}{\partial\theta},$$
$$\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,K}} = 0, \quad \rho\frac{\partial\psi}{\partial\alpha}\cdot\hat{f} - \frac{1}{\theta}\theta_{,k}h_k \leqslant 0. \tag{6.167}$$

Из уравнений $(6.167)_{1,2,3}$ следует известный результат, что плотность свободной энергии, тензор напряжения и плотность энтропии не зависят от градиента температуры. Если рассматриваемая среда характеризуется постоянной температурой, то имеем

$$\frac{\partial\psi}{\partial\alpha}\cdot\hat{f} \leqslant 0. \tag{6.168}$$

В случае стационарной системы из соотношений $(4.165)_6$ и $(6.167)_4$ следует

$$\theta_{,k}h_k \geqslant 0. \tag{6.169}$$

Если предположить, что эволюция внутреннего состояния среды не оказывает влияния на перенос тепла, то неравенства (6.168) и (6.169) будут выполняться при произвольном термодинамически допустимом процессе. Это и есть тот случай, которым мы будем интересоваться ниже.

Определяющие уравнения. Линейная теория. Допустим, что параметризация внутренних параметров выбрана так, что в основном состоянии они равны нулю. Когда

$$|\tilde{\mathbf{X}}| \leqslant R, \tag{6.170}$$

где R — достаточно малая величина, мы можем считать, что рассматриваемая локальная термодинамическая система находится в состоянии, близком к термодинамическому равновесию. С точностью до величин второго порядка по R плотность свободной энергии можно аппроксимировать квадратичной формой

$$\rho_0\psi = \frac{1}{2} E_{KLMN}\varepsilon_{KL}\varepsilon_{MN} + \frac{1}{2} C(\theta-\theta_0)^2 + \frac{1}{2}\sum_{l,m=1}^{N} N^{(ml)}\alpha^{(m)}\alpha^{(l)} + \alpha_{KL}\varepsilon_{KL}(\theta-\theta_0) + N_{KL}\varepsilon_{KL} + \rho_0\eta_0(\theta-\theta_0) + \sum_{m=1}^{N} M_{KL}^{(m)}\alpha^{(m)}\varepsilon_{KL} + \sum_{m=1}^{N} N^{(m)}\alpha^{(m)}(\theta-\theta_0). \quad (6.171)$$

После подстановки выражения (6.171) в соотношения $(6.167)_{1,2}$ получаем следующие линейные определяющие уравнения:

$$T_{KL} = E_{KLMN}\varepsilon_{MN} + \alpha_{KL}(\theta-\theta_0) + \sum_{m=1}^{N} M_{KL}^{(m)}\alpha^{(m)},$$
$$-\rho_0\eta = \alpha_{KL}\varepsilon_{KL} + C(\theta-\theta_0) + \sum_{m=1}^{N} N^{(m)}\alpha^{(m)} - \rho_0\eta_0. \quad (6.172)$$

Поскольку теория является линейной, необходимое и достаточное условие справедливости диссипативных неравенств (6.168) и (6.167) при произвольном процессе, удовлетворяющем условию (6.170), состоит в выполнении следующих соотношений:

$$\mathbf{f} = \hat{\mathbf{L}}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial\alpha}, \qquad h_K = \lambda_{KL}\theta_{,L}, \quad (6.173)$$

где $\hat{\mathbf{L}}$ — неположительно определенная симметричная матрица, а λ_{KL} — неотрицательно определенная симметричная матрица. Из соотношений $(6.165)_6$, (6.171) и (6.173) получаем уравнение эволюции

$$\frac{D}{Dt}\alpha = \tilde{\mathbf{F}}\cdot\alpha + \tilde{\mathbf{G}}\cdot\tilde{\mathbf{\Pi}}, \quad (6.174)$$

где

$$\tilde{\mathbf{F}} \equiv \tilde{\mathbf{L}}\cdot\{N^{(ml)}\}, \quad \tilde{\mathbf{G}} \equiv (\tilde{\mathbf{L}}\cdot\{M_{KL}^{(m)}\},\ \hat{\mathbf{L}}\cdot\{N^{(m)}\}), \quad \tilde{\mathbf{\Pi}} \equiv (\{\varepsilon_{KL}\},\ \theta-\theta_0). \quad (6.175)$$

Общее решение уравнения (6.174) в момент времени t имеет вид

$$\alpha(t) = e^{-\tilde{\mathbf{F}}t}\cdot\alpha(0) + \int_0^t e^{-\tilde{\mathbf{F}}(t-t')}\cdot\tilde{\mathbf{G}}\cdot\tilde{\mathbf{\Pi}}(t')\,dt'. \quad (6.176)$$

Если все собственные значения λ_k, $k = 1, 2, \ldots, N$, матрицы $\widetilde{\mathbf{F}}$ различны, то с помощью теоремы Сильвестра (см. [46]) получаем

$$e^{-\widetilde{\mathbf{F}}(t-t')}\cdot\widetilde{\mathbf{G}} = \sum_{k=1}^{N} \widetilde{\mathbf{R}}^{(k)} e^{-(t-t')/\tau_k}, \qquad (6.177)$$

где

$$\widetilde{\mathbf{R}}^{(k)} = \frac{\prod_{i\neq k} (\widetilde{\mathbf{F}} - \lambda_i \mathbf{I})}{\prod_{i\neq k} (\lambda_k - \lambda_i)} \cdot \widetilde{\mathbf{G}}, \quad \tau_k = \frac{1}{\lambda_k}. \qquad (6.178)$$

Воспользуемся разложениями

$$\widetilde{\mathbf{R}}^{(k)} \equiv (\{\widetilde{R}^{(k)\varepsilon}\}, \widetilde{R}^{(k)\theta}),$$

$$\{\widetilde{R}^{(k)\varepsilon}_{KL}\} \equiv \begin{bmatrix} \{R^{(k1)\varepsilon}_{KL}\} \\ \{R^{(k2)\varepsilon}_{KL}\} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \{R^{(kN)\varepsilon}_{KL}\} \end{bmatrix}, \quad \widehat{\mathbf{R}}^{(k)\theta} \equiv \begin{bmatrix} R^{(k1)\theta} \\ R^{(k2)\theta} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ R^{(kN)\theta} \end{bmatrix}. \qquad (6.179)$$

С учетом выражений (6.177)—(6.179) при нулевых начальных условиях решение (6.176) принимает вид

$$\alpha^{(k)}(t) = \int_0^t \sum_{l=1}^{N} e^{-(t-t')/\tau_l} \left[R^{(lk)\varepsilon}_{KL} \varepsilon_{KL}(t') + R^{(lk)\theta} (\theta(t') - \theta_0) \right] dt'. \qquad (6.180)$$

С помощью решения (6.180) определяющие уравнения (6.172) представляются в виде

$$T_{KL} = E_{KLMN}\varepsilon_{MN} + \alpha_{KL}(\theta - \theta_0) + \\ + \sum_{k,l=1}^{N} \int_0^t e^{-(t-t')/\tau_l} M^{(k)}_{KL} \left[R^{(lk)\varepsilon}_{MN} \varepsilon_{MN}(t') + R^{(lk)\theta}(\theta(t') - \theta_0) \right] dt', \qquad (6.181)$$

$$-\rho_0\eta = \alpha_{KL}\varepsilon_{KL} + C(\theta - \theta_0) - \rho_0\eta_0 + \\ + \sum_{k,l=1}^{N} \int_0^t e^{-(t-t')/\tau_l} N^{(k)} \left[R^{(lk)\varepsilon}_{KL} \varepsilon_{KL}(t') + R^{(lk)\theta}(\theta(t') - \theta_0) \right] dt'.$$

Уравнение теплового баланса. С помощью соотношений (4.60), (4.82) и $(6.167)_2$ получаем следующее уравнение теплового баланса:

$$\theta\rho \frac{D}{Dt}\eta = h_{k,k} + \rho\overset{*}{e} - \frac{\partial\psi}{\partial\alpha} \cdot \frac{D}{Dt}\alpha. \qquad (6.182)$$

В линейном варианте рассматриваемой теории пренебрежение последним членом в правой части этого уравнения, который является нелинейным и более высокого порядка, чем остальные, и использование определяющих зависимостей (6.173) и $(6.181)_2$ приводит к следующему обобщенному закону теплового баланса:

$$\theta_0 \rho C \frac{D}{Dt}\theta + \lambda_{KL}\theta_{,KL} + \rho_0 \overset{*}{e} + \theta_0 \alpha_{KL}\frac{D}{Dt}\varepsilon_{KL} + \sum_{l,k=1}^{N} \theta_0 \rho \frac{D}{Dt} \times$$

$$\times \int_0^t e^{-(t-t')/\tau_l} N^{(k)} \left[R_{KL}^{(lk)\varepsilon} \varepsilon_{KL}(t') + R^{(lk)\theta}(\theta(t') - \theta_0) \right] dt'. \qquad (6.183)$$

В уравнении (6.183) преодолен парадокс бесконечно большой скорости распространения теплового возмущения.

6.5. Об общности рассмотренных трех основных подходов

Три основные модели сплошных сред, которые используются в современной термодинамике, — среды скоростного типа, среды с памятью и среды с внутренними степенями свободы — предлагают большое разнообразие вариантов для моделирования при исследовании реальных процессов, протекающих в деформируемых телах. Наиболее общий подход и широчайшие возможности предлагает модель среды с памятью. Основной недостаток этой модели состоит в том, что за математическим формализмом не всегда ясно видна физическая суть изучаемых явлений.

Преимущество модели среды с внутренними параметрами заключается прежде всего в том, что она предоставляет возможность связать механическое поведение тел с рядом микроструктурных процессов, протекающих на молекулярном и субмолекулярном уровнях. Так, например, внутренние параметры можно отождествить с плотностью точечных дефектов, плотностью дислокаций, концентрациями химически реагирующих компонентов и т. п. Среды с внутренними степенями свободы можно рассматривать как частный класс сред с памятью, так как они приводят к сходным интегральным зависимостям.

Можно показать, что среды скоростного типа также являются частным случаем сред с памятью. С этой целью рассмотрим функциональное соотношение

$$\mathbf{Y}(t) = \int_0^\infty \mathbf{K}(s) \cdot \mathbf{X}(t-s)\, ds. \qquad (6.184)$$

Если допустить, что функция памяти $\mathbf{K}(s)$ убывает очень быстро, то ее можно представить следующим рядом:

$$\mathbf{K}(s) = \mathbf{K}_0\delta_+(s) + \mathbf{K}_1 \frac{d}{ds}\delta_+(s) + \mathbf{K}_2 \frac{d^2}{ds^2}\delta_+(s) + \ldots, \qquad (6.185)$$

где коэффициенты K_i не зависят от s. Случай нулевой памяти следует отсюда, если учесть только первый член в разложении (6.185), а случай бесконечно короткой памяти — при учете первых двух членов. Соответствующая аппроксимация функциональной зависимости в соотношении (6.184) имеет вид

$$\mathbf{Y}(t) = \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{X}(t) - \mathbf{K}_1 \cdot \frac{D}{Dt}\mathbf{X}(t). \qquad (6.186)$$

Это показывает, что среды скоростного типа можно рассматривать как среды с бесконечно короткой памятью. Этот тип сред используется широко при моделировании явлений, связанных с внутренним трением в твердых телах и текучих средах. Их главный недостаток состоит в том, что они не позволяют учесть релаксационные процессы.

7. Среды с микроструктурой

7.1. Обобщенные термодинамические модели

Простые материалы, рассмотренные в разд. 6, параметризуются с помощью реактивных величин

$$x_{k,K}(s); \quad \theta(s); \quad \theta_{,K}(s), \quad s \in [t_0, t]. \tag{7.1}$$

В некоторых случаях они недостаточны для однозначного определения термодинамического состояния рассматриваемой сплошной среды. Поэтому здесь мы обобщим основные термодинамические модели на случай, когда сплошная среда описывается произвольным числом кинематических полей.

В наиболее общем виде первое начало термодинамики можно представить уравнением

$$\rho_0 \frac{D}{Dt} e = \mathbf{Y} \cdot \frac{D}{Dt} \mathbf{y} + h_{K,K} + \rho_0 \overset{*}{e}, \tag{7.2}$$

где выражение

$$\mathbf{Y} \equiv (\{T_{KL}\}, \ldots) \in H^{\{T_{KL}\}} \oplus \ldots \tag{7.3}$$

представляет собой обобщенную силу, а величину

$$\mathbf{y} \equiv (\{E_{KL}\}, \ldots) \in H^{\{T_{KL}\}} \oplus \ldots \tag{7.4}$$

мы назовем обобщенным кинематическим состоянием. Формулировка первого начала термодинамики в виде (7.2) позволяет учесть произвольное число взаимодействующих полей. В случае микрополярного тела обобщенную силу и обобщенное кинематическое состояние можно представить в виде

$$\mathbf{Y} \equiv (\{T_{KL}\}, \{M_{KL}\}) \in H^{Y} \equiv H^{\{T_{KL}\}} \oplus H^{\{M_{KL}\}}, \tag{7.5}$$
$$\mathbf{y} \equiv (\{\tilde{\varepsilon}_{KL}\}, \{\Phi_{K,L}\}) \in H^{Y}.$$

При наличии взаимодействия между механическими и электрическими полями имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{Y} &\equiv (\{T_{KL}\}, \{E_K\}) \in H^{Y} \equiv H^{\{T_{KL}\}} \oplus H^{\{E_K\}}, \\ \mathbf{y} &\equiv (\{E_{KL}\}, \{P_K\}) \in H^{Y}, \end{aligned} \tag{7.6}$$

где E_K — напряженность электрического поля, P_K — вектор поляризации. С помощью уравнения (7.2) и формулы для плотности свободной энергии (4.82) диссипативное неравенство

(4.78) представляется в виде

$$\rho_0 \frac{D}{Dt}\psi - \tilde{\mathbf{Y}}\cdot\frac{D}{Dt}\tilde{\mathbf{y}} - \frac{\theta_{,K}h_K}{\theta} \leqslant 0, \tag{7.7}$$

где

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{Y}} &\equiv (\mathbf{Y}, -\rho_0\eta) \equiv (\{T_{KL}\}, \ldots, -\rho_0\eta) \in H \equiv H^Y \oplus H^\eta,\\ \tilde{\mathbf{y}} &\equiv (\mathbf{y}, \theta-\theta_0) \equiv (\{E_{KL}\}, \ldots, \theta-\theta_0) \in H \equiv H^Y \oplus H^\eta.\end{aligned} \tag{7.8}$$

Материальную производную плотности свободной энергии можно представить выражением

$$\frac{D}{Dt}\psi = \frac{\partial\psi}{\partial\tilde{\mathbf{y}}}\cdot\frac{D}{Dt}\tilde{\mathbf{y}} + \Delta, \tag{7.9}$$

Здесь для сред скоростного типа имеем

$$\Delta = \frac{\partial\psi}{\partial\dot{\tilde{y}}}\cdot\frac{D^2}{Dt^2}\tilde{\mathbf{y}} = 0, \tag{7.10}$$

для сред с памятью

$$\Delta = d\hat{\psi}\left((\tilde{\mathbf{y}}(t), \tilde{\mathbf{y}}^t(s)) \,\middle|\, \dot{\tilde{\mathbf{y}}}^t(s)\right) \tag{7.11}$$

а для сред с внутренними параметрами

$$\Delta = \frac{\partial\psi}{\partial\alpha}\cdot\frac{D}{Dt}\alpha. \tag{7.12}$$

После подстановки выражения (7.9) в (7.7) получаем

$$\left(\rho_0\frac{\partial\psi}{\partial\tilde{\mathbf{y}}} - \tilde{\mathbf{Y}}\right)\cdot\frac{D}{Dt}\tilde{\mathbf{y}} + \Delta - \frac{\theta_{,K}h_K}{\theta} \leqslant 0. \tag{7.13}$$

С помощью техники, аналогичной той, которая была использована в разд. 6, получаем обобщенные определяющие уравнения.

Среды скоростного типа. Им отвечают соотношения

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \tilde{\mathbf{Y}}^0(\tilde{\mathbf{y}}(t)) + \tilde{\mathbf{Y}}^D\left(\tilde{\mathbf{y}}(t), \frac{D}{Dt}\tilde{\mathbf{y}}(t)\right), \quad \psi = \psi(\mathbf{y}(t)), \tag{7.14}$$

где диссипативная сила $\tilde{\mathbf{Y}}^D$ обращается в нуль при $\frac{D}{Dt}\tilde{\mathbf{y}} = 0$. Соотношения (7.14) удовлетворяют условиям

$$\tilde{\mathbf{Y}}^0 = \rho_0\frac{\partial\psi}{\partial\tilde{\mathbf{y}}}, \quad \tilde{\mathbf{Y}}^D\cdot\frac{D}{Dt}\tilde{\mathbf{y}} - \frac{\theta_{,K}h_K}{\theta} \leqslant 0. \tag{7.15}$$

Если допустить, что диссипация энергии при переносе тепла не зависит от остальных видов необратимых потерь энергии, неравенство (7.15) распадается на следующие неравенства:

$$\tilde{\mathbf{Y}}^D\cdot\frac{D}{Dt}\tilde{\mathbf{y}} \leqslant 0, \quad \theta_{,K}h_K \geqslant 0. \tag{7.16}$$

В линейном варианте теории

$$\rho_0\psi = \frac{1}{2}\mathbf{E}\cdot(\tilde{\mathbf{y}}\otimes\tilde{\mathbf{y}}), \quad \tilde{\mathbf{Y}}^0 = \tilde{\mathbf{E}}\cdot\tilde{\mathbf{y}}, \tag{7.17}$$

где $\mathbf{E}$ — квадратная матрица.

Необходимым и достаточным условием выполнения неравенств (7.16) является наличие следующих соотношений:

$$\tilde{\mathbf{Y}}^D = \tilde{\mathbf{M}}\cdot\frac{D}{Dt}\tilde{\mathbf{y}}, \quad h_K = \lambda_{KL}\theta_{,L}, \tag{7.18}$$

где $\tilde{\mathbf{M}}$ — неположительно определенная симметричная матрица, а λ_{KL} — неотрицательно определенная симметричная матрица. Из соотношений $(7.17)_2$ и $(7.18)_1$ следует

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \tilde{\mathbf{E}}\cdot\mathbf{y} + \tilde{\mathbf{M}}\cdot\frac{D}{Dt}\tilde{\mathbf{y}}. \tag{7.19}$$

Среды с памятью. Им отвечают соотношения

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \hat{\tilde{\mathbf{Y}}}(\tilde{\mathbf{y}}(t),\ \tilde{\mathbf{y}}_d^t(s)), \quad \tilde{\mathbf{y}}_d^t(s) = \tilde{\mathbf{y}}^t(s) - \tilde{\mathbf{y}}(t), \quad \psi = \hat{\psi}(\tilde{\mathbf{y}}(t),\ \tilde{\mathbf{y}}_d^t(s)), \tag{7.20}$$

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \rho_0\frac{\partial\psi}{\partial\tilde{y}}, \quad d\psi((\tilde{\mathbf{y}}(t),\ \tilde{\mathbf{y}}_d^t(s))\,|\,\dot{\tilde{\mathbf{y}}}_d^t(s)) - \frac{\theta_{,K}h_K}{\theta} \leqslant 0.$$

Если, так же как в рассмотренных выше случаях, мы допустим здесь независимость диссипации тепла, то неравенство $(7.20)_1$ распадается на два неравенства

$$d\hat{\psi}((\tilde{\mathbf{y}}(t),\ \tilde{\mathbf{y}}_d^t(s))\,|\,\mathbf{y}_d^t(s)) \leqslant 0, \quad \theta_{,K}h_K \geqslant 0. \tag{7.21}$$

В линейном варианте теории имеем

$$\rho_0\psi = \frac{1}{2}\int_0^\infty\int_0^\infty \mathbf{K}(s_1,\ s_2)\cdot(\tilde{\mathbf{y}}_d^t(s_1)\otimes\tilde{\mathbf{y}}_d^t(s_2))\,ds_1\,ds_2,$$

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \tilde{\mathbf{E}}^0\cdot\tilde{\mathbf{y}}(t) + \int_0^\infty \tilde{\mathbf{E}}(s)\cdot\tilde{\mathbf{y}}^t(s)\,ds, \quad h_K = \lambda_{KL}\theta_{,L}, \tag{7.22}$$

где

$$\tilde{\mathbf{E}}^0 = \iint_0^\infty \mathbf{K}(s_1,\ s_2)\,ds_1\,ds_2, \quad \tilde{\mathbf{E}}(s) = -\int_0^\infty \mathbf{K}(s_1,\ s)\,ds_1.$$

Здесь ядро $\mathbf{K}(s_1,\ s_2)$ и матрица λ_{KL} должны удовлетворять диссипативным неравенствам (7.21).

Среды с внутренними степенями свободы. Им отвечают соотношения

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \tilde{\mathbf{Y}}(\tilde{\mathbf{y}}(t),\ \boldsymbol{\alpha}(t)), \quad \frac{D}{Dt}\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{f}(\tilde{\mathbf{y}}(t),\ \boldsymbol{\alpha}(t)), \quad \psi = \psi(\tilde{\mathbf{y}}(t),\ \boldsymbol{\alpha}(t)). \tag{7.23}$$

Эти соотношения удовлетворяют условиям

$$\tilde{\mathbf{Y}} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\mathbf{y}}}, \quad \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \cdot \mathbf{f} - \frac{\theta_{,K} h_K}{\theta} \leqslant 0. \tag{7.24}$$

В том случае, когда перенос тепла не зависит от эволюции внутреннего состояния, последнее неравенство распадается на два неравенства:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \cdot \mathbf{f} \leqslant 0, \quad \theta_{,K} h_K \geqslant 0. \tag{7.25}$$

В линейном варианте теории имеем

$$\psi = \frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot (\tilde{\mathbf{y}}(t) \otimes \tilde{\mathbf{y}}(t)) + \frac{1}{2} \mathbf{N} \cdot (\alpha \otimes \alpha) + \mathbf{R} \cdot (\tilde{\mathbf{y}} \otimes \alpha), \tag{7.26}$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{M} \cdot \tilde{\mathbf{y}} + \mathbf{R} \cdot \alpha, \quad \mathbf{f} = \mathbf{G} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \alpha}, \quad h_K = \lambda_{KL} \theta_{,L},$$

где $\mathbf{M}$, $\mathbf{N}$ — симметричные квадратные матрицы, $\mathbf{G}$ — симметричная неположительно определенная матрица, а $\{\lambda_{KL}\}$ — симметричная неотрицательно определенная матрица.

Из соотношений $(7.23)_2$ и $(7.26)_3$ получаем

$$\frac{D}{Dt} \alpha = \tilde{\mathbf{N}} \cdot \alpha + \tilde{\mathbf{R}} \cdot \tilde{\mathbf{y}}, \tag{7.27}$$

где $\breve{\mathbf{N}} = \mathbf{G} \cdot \mathbf{N}$, $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{G} \cdot \mathbf{R}$. При нулевых начальных условиях общее решение уравнения (7.27) имеет вид

$$\alpha(t) = \int_0^t e^{-\tilde{\mathbf{N}}(t-t')} \cdot \tilde{\mathbf{R}} \cdot \tilde{\mathbf{y}}(t')\, dt', \tag{7.28}$$

После подстановки решения (7.28) в соотношение $(7.26)_2$ приходим к обобщенному определяющему уравнению следующего вида:

$$\tilde{\mathbf{Y}}(t) = \mathbf{M} \cdot \tilde{\mathbf{y}}(t) + \int_0^t \mathbf{R} \cdot e^{-\tilde{\mathbf{N}}(t-t')} \cdot \tilde{\mathbf{R}} \cdot \tilde{\mathbf{y}}(t')\, dt'. \tag{7.29}$$

Согласно теореме Сильвестера, матричную функцию $e^{-\tilde{\mathbf{N}}t}$ можно представить в виде

$$e^{-\tilde{\mathbf{N}}(t-t')} = \sum_{l=0}^{k} \sum_{p=0}^{\nu_l - 1} [(\tilde{\mathbf{N}} - \lambda_l \mathbf{I})(t' - t)]^p e^{-\lambda_p (t-t')} \cdot \mathbf{E}_{\lambda_l}, \tag{7.30}$$

где λ_k — собственные значения матрицы $\tilde{\mathbf{N}}$, ν_i — кратность вырождения λ_l, $\mathbf{E}_{\lambda_l}$ — проекционный оператор, соответствующий λ_i, $\mathbf{I}$ — единичная матрица.

7.2. Микрополярные среды

7.2.1. Линейные микрополярные термоупругие среды

Теория микрополярной упругости является обобщением классической теории упругости, в которой учитываются вращательные степени свободы материальных частиц. Пионерами в этой области являются братья Коссера [47—49], которые в 1909 г. предложили концепцию ориентированного континуума.

Современная теория микрополярной упругости построена Судриа [124], Кронером [80], Гюнтером [72], Аеро и Кувшинским [1, 13], Ериксеном и Трусделом [54], Ерингеном и Кафадаром [61, 77], Тупином [131, 133], Новацким [106], Палмовом [107], Миндлином и Тирстеном [100] и др.

При построении теории линейной микрополярной термоупругости необходимо к реактивным переменным добавить тензор микровращений $\varkappa_{kl} = \varphi_{k,l}$ (см. разд. 3.3), а тензор бесконечно малой деформации ε_{KL} (см. (4.56)) заменить тензором бесконечно малой микрополярной деформации $\tilde{\varepsilon}_{KL}$. К активным переменным добавляется тензор механического момента M_{KL} (см. разд. 4.3).

В наиболее общем виде определяющие уравнения линейной микрополярной термоупругости могут быть представлены в виде

$$\breve{\mathbf{Y}} = \mathbf{M} \cdot \tilde{\mathbf{y}}, \quad h_K = \lambda_{KL}\theta_{,L}, \quad e = \psi - \theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}, \tag{7.31}$$

где

$$\breve{\mathbf{Y}} \equiv (\{T_{KL}\}, \{M_{KL}\}, -\rho\eta), \quad \tilde{\mathbf{y}} \equiv (\{\varepsilon_{KL}\}, \{\varkappa_{KL}\}, (\theta - \theta_0)) \tag{7.32}$$

Для матрицы $\mathbf{M}$ используется разложение

$$\mathbf{M} \equiv \begin{pmatrix} \{E_{KLMN}\} & \{C_{KLMN}\} & \{B_{KL}\} \\ \{C_{KLMN}\} & \{B_{KLMN}\} & \{C_{KL}\} \\ \{B_{KL}\} & \{C_{KL}\} & K \end{pmatrix}. \tag{7.33}$$

Из выражений $(7.31)_1$, (7.32) и (7.33) следуют определяющие соотношения вида

$$\begin{aligned} T_{KL} &= E_{KLMN}\tilde{\varepsilon}_{MN} + C_{KLMN}\varkappa_{MN} + B_{KL}(\theta - \theta_0), \\ M_{KL} &= C_{KLMN}\tilde{\varepsilon}_{MN} + B_{KLMN}\varkappa_{MN} + C_{KL}(\theta - \theta_0), \\ -\rho_0\eta &= B_{KL}\tilde{\varepsilon}_{KL} + C_{KL}\varkappa_{KL} + K(\theta - \theta_0), \quad h_K = \lambda_{KL}\theta_{,L}. \end{aligned} \tag{7.34}$$

Поскольку φ_K является аксиальным вектором, $\varkappa_{KL} = \varphi_{K,L}$ есть псевдотензор. С другой стороны, C_{KLMN}, C_{KL} и $\tilde{\varepsilon}_{KL}$ — истинные тензоры; следовательно, необходимым и достаточным условием инвариантности плотности свободной энергии отно-

сительно инверсии системы координат является выполнение тождества

$$C_{KLMN}=0. \quad C_{KL}=0. \tag{7.35}$$

В результате получаем

$$\begin{gathered} T_{KL}=E_{KLMN}\tilde{\varepsilon}_{MN}+B_{KL}(\theta-\theta_0), \\ M_{KL}=B_{KLMN}\varkappa_{MN}, \quad -\rho_0\eta=B_{KL}\tilde{\varepsilon}_{KL}+K(\theta-\theta_0). \end{gathered} \tag{7.36}$$

Уравнение теплового баланса, которое получается с учетом определяющих соотношений (7.34), в локальной формулировке закона сохранения энергии (4.53) имеет теперь вид

$$\theta_0 K\frac{D}{Dt}\theta+\lambda_{KL}\theta_{,KL}+B_{KL}\frac{D}{Dt}\tilde{\varepsilon}_{KL}+\rho\dot{e}=0. \tag{7.37}$$

Из этого уравнения следует, что тензор микровращений не оказывает влияния на баланс тепла. Отсюда можно было бы сделать неправильный вывод, что микровращение не связано с полем температуры. В сущности, микровращения «частиц» входят в уравнение (7.37) посредством недиагональных элементов тензора бесконечно малой микрополярной деформации $\tilde{\varepsilon}_{KL}$ (см. (4.56)).

В частном случае центросимметричной изотропной среды имеем

$$\begin{gathered} A_{KLMN}=A^{(1)}\delta_{KL}\delta_{MN}+A^{(2)}\delta_{KM}\delta_{LN}+A^{(3)}\delta_{KM}\delta_{LN}, \\ B_{KLMN}=B^{(1)}\delta_{KL}\delta_{MN}+B^{(2)}\delta_{KM}\delta_{LN}+B^{(3)}\delta_{KM}\delta_{LN}, \\ B_{KL}=B\delta_{KL}, \quad \lambda_{KL}=\lambda\delta_{KL}. \end{gathered} \tag{7.38}$$

После подстановки соотношений (7.38) в определяющие уравнения (7.36) и в уравнение теплового баланса (7.37) получаем

$$\begin{gathered} T_{KL}=A^{(1)}\tilde{\varepsilon}_{MM}\delta_{KL}+A^{(2)}\tilde{\varepsilon}_{KL}+A^{(3)}\tilde{\varepsilon}_{LK}+B(\theta-\theta_0)\delta_{KL}, \\ M_{KL}=B^{(1)}\varkappa_{MM}\delta_{KL}+B^{(2)}\varkappa_{KL}+B^{(3)}\varkappa_{LK}, \\ -\rho_0\eta=B\tilde{\varepsilon}_{KK}+K(\theta-\theta_0), \quad h_K=\lambda\theta_{,K}, \\ \theta_0 K\frac{D}{Dt}\theta+\lambda\theta_{,KK}+B\frac{D}{Dt}\tilde{\varepsilon}_{KK}+\rho\dot{e}=0. \end{gathered} \tag{7.39}$$

Так как в соотношение $(7.39)_5$ входят только диагональные элементы тензора микрополярной деформации, из уравнения (4.56) следует, что микровращение «частиц» не оказывает влияние на процесс распространения тепла.

Другие граничные условия, которые используются в граничных задачах микрополярного варианта теории упругости, имеют вид

$$\begin{gathered} M_{KL}n_K=M_L^{(n)}(X), \quad X\in\mathring{S}, \\ \varkappa_{KL}=\varkappa_{KL}(X), \quad X\in S\setminus\mathring{S}. \end{gathered} \tag{7.40}$$

В ряде конкретных ситуаций, вид граничных условий (7.40) неясен. Один из часто используемых в подобных случаях методов состоит в задании модельных граничных условий (подлежащих дополнительному определению), которые задаются таким образом, чтобы решение соответствующей граничной задачи отвечало определенным экспериментально наблюдаемым условиям.

7.2.2. Микрополярная вязкоупругость. Линейная теория

Микрополярные среды скоростного типа. Линейная теория микрополярной вязкоупругости построена Эрингеном [63]. Определяющие уравнения для микрополярных сред скоростного типа можно получить из термодинамической модели, рассмотренной в разд. 7.1, если положить

$$
\begin{aligned}
&H \equiv H^{\{T_{KL}\}} \oplus H^{\{M_{KL}\}} \oplus H^{\eta},\\
&\tilde{\mathbf{Y}} \equiv (\{T_{KL}\},\ \{M_{KL}\},\ -\rho_0\eta),\\
&\tilde{\mathbf{y}} \equiv (\{\tilde{\varepsilon}_{KL}\},\ \{\varkappa_{KL}\},\ (\theta-\theta_0));
\end{aligned}
\tag{7.41}
$$

$$
\tilde{\mathbf{E}} \equiv \begin{pmatrix} \{E_{KLMN}\} & 0 & \{B_{KL}\} \\ 0 & \{B_{KLMN}\} & 0 \\ \{B_{KL}\} & 0 & K \end{pmatrix}; \tag{7.42}
$$

$$
\tilde{\mathbf{M}} \equiv \begin{pmatrix} \{\mu_{KLMN}\} & 0 & \{\mu_{KL}\} \\ 0 & \{N_{KLMN}\} & 0 \\ \{\mu_{KL}\} & 0 & R \end{pmatrix}. \tag{7.43}
$$

После подстановки выражений $(7.41)_{2,3}$, (7.42) и (7.43) в соотношение (7.19) с учетом равенства (7.18) получаем определяющие уравнения вида

$$
\begin{aligned}
&T_{KL} = E_{KLMN}\tilde{\varepsilon}_{MN} + B_{KL}(\theta-\theta_0) + \mu_{KLMN}\frac{D}{Dt}\tilde{\varepsilon}_{MN} + \mu_{KL}\frac{D}{Dt}\theta,\\
&M_{KL} = B_{KLMN}\varkappa_{MN} + N_{KLMN}\frac{D}{Dt}\varkappa_{MN},\\
&-\rho_0\eta = \mu_{KL}\varepsilon_{KL} + R(\theta-\theta_0), \quad h_K = \lambda_{KL}\theta_{,L}.
\end{aligned}
\tag{7.44}
$$

Микрополярные среды с памятью. С помощью соотношений (7.41) и (7.42), полагая

$$
\mathbf{K}(s_1, s_2) \equiv \begin{pmatrix} \{E_{KLMN}(s_1, s_2) & \{0\} & \{\alpha_{KL}(s_1, s_2)\} \\ \{0\} & \{B_{KLMN}(s_1, s_2)\} & \{0\} \\ \{\alpha_{KL}(s_1, s_2)\} & \{0\} & R(s_1, s_2) \end{pmatrix}, \tag{7.45}
$$

получаем интегральные уравнения

$$T_{KL}=E_{KLMN}\bar{\varepsilon}_{MN}+\alpha_{KL}(\theta-\theta_0)+\int_0^\infty\left[E_{KLMN}(s)\,\bar{\varepsilon}^t_{MN}(s)+\alpha_{KL}(s)\left(\theta^t(s)-\theta_0\right)\right]ds,$$

$$M_{KL}=B_{KLMN}\varkappa_{MN}+\int_0^\infty B_{KLMN}(s)\,\varkappa^t_{MN}(s)\,ds, \tag{7.46}$$

$$-\rho_0\eta=\alpha_{KL}\bar{\varepsilon}_{KL}+R(\theta-\theta_0)+\int_0^\infty\left[\alpha_{KL}(s)\,\bar{\varepsilon}^t_{KL}(s)+R(s)\left(\theta^t(s)-\theta_0\right)\right]ds,$$

где

$$E_{KLMN}=\iint_0^\infty\tilde{E}_{KLMN}(s_1,\ s_2)\,ds_1\,ds_2,\qquad \alpha_{KL}=\iint_0^\infty\tilde{\alpha}_{KL}(s_1,\ s_2)\,ds_1\,ds_2,$$

$$B_{KLMN}=\iint_0^\infty\tilde{B}_{KLMN}(s_1,\ s_2)\,ds_1\,ds_2,\qquad R=\iint_0^\infty\tilde{R}(s_1,\ s_2)\,ds_1\,ds_2, \tag{7.47}$$

$$E_{KLMN}(s)=-\iint_0^\infty\tilde{E}_{KLMN}(s,\ s_1)\,ds_1,\qquad \alpha_{KL}(s)=-\int_0^\infty\tilde{\alpha}_{KL}(s,\ s_1)\,ds_1,$$

$$B_{KLMN}(s)=-\int_0^\infty\tilde{B}_{KLMN}(s,\ s_1)\,ds_1,\qquad R(s)=\int_0^\infty\tilde{R}(s,\ s_1)\,ds_1.$$

Матрица $\mathbf{K}(s_1,\ s_2)$ должна удовлетворять диссипативному неравенству (7.21). Уравнения (7.46) вместе с уравнением $(7.22)_3$ представляют собой определяющие уравнения микрополярной вязкоупругой среды с памятью.

Так же как в рассмотренном выше случае микрополярных сред скоростного типа и сред с памятью, учитывая соотношение (7.41) в уравнении (7.23), можно получить случай вязкоупругой микрополярной среды с внутренними степенями свободы.

7.3. Взаимодействие электромагнитного поля с деформируемыми средами

В 1880 г. братья Пьер и Жак Кюри обнаружили, что некоторые кристаллы при деформации электризуются на определенных частях поверхности. Более поздние исследования Фойгта показали, что это свойство материи, названное пьезоэлектрическим эффектом, широко распространено. Единственным

условием проявления пьезоэлектрических свойств диэлектрическим телом является отсутствие центра симметрии в его кристаллической решетке, что выполнено для 20 из общего числа 32 кристаллических классов [36]. Современная термодинамическая теория пьезоэлектрического эффекта в диэлектрических средах была построена Тупином [130, 132], Ерингеном [56], Миндлином [101], Тирстеном [82, 129] и др.

Взаимодействие, аналогичное тому, которое приводит к пьезоэлектрическому эффекту, имеет место между полем деформации и магнитным полем в случае ферромагнитных сред. Термодинамическая теория деформируемых ферромагнитных сред построена Брауном (см. [109]), Тирстеном [128] и др. [1]).

Упомянутые два эффекта являются частными случаями взаимодействия электромагнитного поля с веществом. В этом взаимодействии обе основные материальные субстанции — поле и вещество — участвуют равноправно. Поэтому законы сохранения и определяющие уравнения для пьезоэлектрических и ферромагнитных материалов должны находиться в соответствии с основными законами теории электромагнетизма.

7.3.1. Уравнения сохранения в классической электродинамике

Основные величины, с помощью которых параметризуется электромагнитное поле, следующие: напряженность электрического поля E_k, электрическая индукция D_k, напряженность магнитного поля H_k, магнитная индукция B_k, плотность электрических зарядов q и плотность тока I_k. Эти величины связаны между собой уравнениями Максвелла, которые в гауссовой системе единиц имеют вид [2])

$$\begin{gathered} e_{klm}E_{m,\,l}+\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}B_k=0, \quad e_{klm}H_{m,\,l}-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}D_k=\frac{4\pi}{c}I_k, \\ D_{k,\,k}=4\pi q, \quad B_{k,\,k}=0. \end{gathered} \tag{7.48}$$

Основные электромагнитные величины удовлетворяют следующим граничным условиям:

$$\begin{gathered} e_{klm}n_l\,[H_m]=\frac{4\pi}{c}I_k-\frac{1}{c}\tilde{v}_m n_m\,[D_k], \\ e_{klm}n_l\,[E_m]=\frac{1}{c}\tilde{v}_m n_m\,[B_k], \\ n_k\,[D_k]=0, \quad n_k\,[B_k]=0, \end{gathered} \tag{7.49}$$

---

[1]) О статистической теории этих сред см., например, работы [144*, 145*]. — *Прим. перев.*

[2]) Здесь c — скорость электромагнитных волн в вакууме.

где $[\varphi]$ — скачок величины φ при пересечении поверхности раздела сред по направлению вектора нормали $\mathbf{n}$. Через $\tilde{v}$ обозначено поле скоростей, связанное с перемещением граничной поверхности в пространстве.

Реакция вещества на электромагнитное поле задается с помощью электрической и магнитной поляризации и тока проводимости:

$$P_k = \frac{1}{4\pi}(D_k - E_k), \quad M_k = \frac{1}{4\pi}(B_k - H_k), \quad j_k = I_k - qv_k. \quad (7.50)$$

При переходе из заданной инерциальной системы координат, которая связана с телом, в другую систему координат основные величины электродинамики преобразуются с помощью преобразований Лоренца (см. [109]). Если тело движется с нерелятивистской скоростью $v \ll c$, то, пренебрегая величинами порядка v^2/c^2, получаем классические преобразования

$$\begin{aligned} D_k &= D'_k - \frac{1}{2} e_{klm} v_l H'_m, \quad & E_k &= E'_k - \frac{1}{c} e_{klm} v_l B'_m, \\ B_k &= B'_k + \frac{1}{c} e_{klm} v_l E'_m, \quad & H_k &= H'_k + \frac{1}{c} e_{klm} v_l D'_m, \\ P_k &= P'_k + \frac{1}{c} e_{klm} v_l M'_m, \quad & M_k &= M'_k - \frac{1}{c} e_{klm} v_l P'_m. \end{aligned} \quad (7.51)$$

С помощью некоторых формальных преобразований из уравнений Максвелла можно получить следующие три основных соотношения:

$$\begin{gathered} \frac{\partial}{\partial t} q + I_{k,\,k} = 0, \\ \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} e_{klm} E_l H_m = t^M_{lk,\,l} - F_k, \\ E \frac{\partial}{\partial t} D_k + H_k \frac{\partial}{\partial t} B_k = -c\,(e_{klm} E_l H_m)_{,\,k} - I_k E_k, \end{gathered} \quad (7.52)$$

где

$$t^M_{lk} = D_l E_k + B_l H_k + \frac{v_l}{c} e_{kmn} P_m B_n - \\ - \frac{v_l}{c} e_{kmn} M_m E_n - \left(\frac{1}{2} E_m E_m + \frac{1}{2} B_m B_m - M_m B_m\right) \delta_{kl} \quad (7.53)$$

есть тензор электромагнитного напряжения Максвелла, а

$$F_k = qE_k + \frac{1}{c} e_{klm} I_l B_m + E_{k,\,l} P_l + B_{k,\,l} M_l + \\ + \frac{\rho}{c} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} e_{klm} P_l B_m\right) - \frac{\rho}{c} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\rho} e_{klm} M_l E_m\right) \quad (7.54)$$

— пондемоторная сила, с которой электромагнитное поле действует на единицу объема поляризуемого тела.

Соотношения (7.52) выражают соответственно баланс электрического заряда, импульса и энергии электромагнитного поля.

7.3.2. Уравнения сохранения в системе электромагнитное поле — вещество

Уравнения сохранения в системе электромагнитное поле — вещество могут быть представлены в следующем наиболее общем виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}\varphi + I^{\varphi}_{k\ ,k} = 0, \tag{7.55}$$

где φ — объемная плотность соответствующей величины, а I^{φ}_k — плотность ее потока. В уравнении (7.55) отсутствует член, соответствующий источнику. Это связано с тем обстоятельством, что в изолированной системе основные физические величины сохраняются.

Закон сохранения массы следует из уравнения (7.55), если положить

$$\varphi = \rho, \quad I^{\varphi}_k = \rho v_k, \tag{7.56}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + (\rho v_k)_{,k} = 0. \tag{7.57}$$

Закон сохранения электрического заряда мы получим, если положим

$$\varphi = q, \quad I^{\varphi}_k = I_k, \tag{7.58}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}q + (I_k)_{,k} = 0. \tag{7.59}$$

Наконец, закон сохранения импульса получается, если положить

$$\varphi = \rho v_k + \frac{1}{c} e_{klm} E_l H_m, \tag{7.60}$$

$$I^{\varphi}_k = \rho v_k v_m n_m - t_{km} n_m - t^M_{km} n_m, \tag{7.61}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho v_k + \frac{1}{c} e_{klm} E_l H_m\right) + \left(\rho v_k v_m - t_{mk} - t^M_{mk}\right)_{,m} = 0. \tag{7.62}$$

Первый член в правой части уравнения (7.60) представляет собой плотность количества движения, а второй — плотность импульса электромагнитного поля.

Закон сохранения энергии следует из уравнения (7.55), если положить

$$\varphi = \frac{1}{2}\rho v_m v_m + e_{эл} + \rho e, \tag{7.63}$$

$$I^{\varphi}_k = -h_k - \left[\frac{1}{2}\rho v_m v_m v_k + \rho e v_k - t_{kl} v_l - \right.$$
$$\left. - \left(P'_m E_m + M'_m B_m\right) v_k + c e_{klm} E_l H_m\right], \tag{7.64}$$

где

$$e_{эл}=\frac{1}{2}E_kE_k+\frac{1}{2}B_kB_k-M'_kB_k+\frac{1}{c}e_{klm}E'_kv_lM'_m \qquad (7.65)$$

— объемная плотность электромагнитной энергии, e — плотность внутренней энергии на единицу массы, h_k — поток тепла.

Соответствующее уравнение, представляющее собой закон сохранения энергии в системе электромагнитное поле — вещество, имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2}\rho v_kv_k+\frac{1}{2}E_kE_k+\frac{1}{2}B_kB_k-M'_kB_k+\frac{1}{c}e_{klm}E'_kM'_mv_l+\rho e\right)=$$

$$=h_{k,k}+\left[\frac{1}{2}\rho v_mv_mv_k+\rho ev_k-t_{kl}v_l-(B_mM'_m+P'_mE_m)v_k\right]_{,k}. \qquad (7.66)$$

При построении законов сохранения разные авторы используют различные определения пондемоторных сил, плотности электромагнитной энергии и потока тепла [73, 102, 109]. Несмотря на это обстоятельство результаты, к которым приводит использование этих теорий, различаются несущественно.

7.3.3. Уравнения сохранения вещества в электромагнитном поле

С помощью уравнений сохранения для электромагнитного поля (7.52) и уравнений сохранения для системы электромагнитное поле — вещество (7.62), (7.66) после некоторых формальных преобразований получаем

уравнение сохранения количества движения

$$\rho\frac{D}{Dt}v_k=t_{lk,l}+qE_k+\frac{1}{c}e_{klm}I_lB_m+E_{k,l}P_l+$$

$$+B_{k,l}M_l+\frac{\rho}{c}\frac{D}{Dt}\left(\frac{1}{\rho}e_{klm}P_lB_m\right)-\frac{\rho}{c}\frac{D}{Dt}\left(\frac{1}{\rho}e_{klm}M_lE_m\right), \qquad (7.67)$$

уравнение сохранения внутренней энергии

$$\rho\frac{D}{Dt}e=t_{kl}v_{l,k}+E'_kj_k+\rho E'_k\frac{D}{Dt}\frac{P'_k}{\rho}+\rho B'\frac{D}{Dt}\frac{M'}{\rho}+h_{k,k}. \qquad (7.68)$$

В единичном объеме вещества действует электромагнитный момент сил

$$\rho l_k=e_{klm}(P_lE_m+M_lH_m). \qquad (7.69)$$

Если пренебречь микроинерцией среды и моментами, распределенными на поверхности, после подстановки выражения (7.69) в уравнение (4.40) получаем следующую формулировку закона сохранения момента количества движения:

$$t_{lm}-t_{ml}=P_lE_m-P_mE_l+M_lH_m-M_mH_l. \qquad (7.70)$$

7.3.4. Пьезоэлектрический эффект в диэлектриках. Дипольная теория

Здесь рассмотрение относится прежде всего к магнитно неполяризуемым средам, обладающим высоким электрическим сопротивлением, которые поэтому можно рассматривать как идеальные изоляторы.

Поскольку скорость света очень велика, из уравнений (7.48) следует, что электрическое и магнитное поле связаны между собой только при очень быстрых процессах. Во многих практически важных случаях электрическое поле можно рассматривать независимо от магнитного поля:

$$e_{klm}E_{m,l}=0, \quad D_{k,k}=0, \quad D_k=E_k+4\pi P_k. \qquad (7.71)$$

Из преобразований (7.51) следует, что при скоростях, малых по сравнению со скоростью света, электрическое поле и поляризация среды в неподвижной и в движущейся системах координат имеют одни и те же значения. В этом случае основные уравнения сохранения для поляризующегося диэлектрика могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} &\rho\frac{D}{Dt}v_k=t_{lk,l}+E_{k,l}P_l,\\ &t_{lm}-t_{ml}=\rho(\Pi_l E_m-\Pi_m E_l),\\ &\rho\frac{D}{Dt}e=t_{kl}v_{l,k}+\rho E_k\frac{D}{Dt}\Pi_k+h_{k,k}, \end{aligned} \qquad (7.72)$$

где Π_k — электрическая поляризация, отнесенная к единице массы. Поскольку в диэлектрических средах перенос заряда отсутствует, остается в силе неравенство Клаузиуса — Дюгема (4.68). После подстановки величины $h_{k,k}$ из выражения $(7.72)_3$ в уравнение (7.68) с учетом соотношения (4.82) получаем следующую формулировку второго начала термодинамики:

$$\rho\frac{D}{Dt}\psi+\rho\eta\frac{D}{Dt}\theta-t_{kl}v_{l,k}-\rho E_k\frac{D}{Dt}\Pi_k-\frac{1}{\theta}\theta_{,k}h_k\leqslant 0. \qquad (7.73)$$

Допустим, что определяющие соотношения для рассматриваемой диэлектрической среды можно представить в виде

$$\begin{aligned} &\psi=\psi(C_{KL};\ \Pi_K;\ \theta;\ \theta_{,K};\ \alpha_1;\ \alpha_2;\ \ldots;\ \alpha_m),\\ &t_{kl}=\hat{T}_{MN}(C_{KL};\ \Pi_K;\ \theta;\ \theta_{,K};\ \alpha_1;\ \alpha_2;\ \ldots;\ \alpha_m)\,x_{k,M}x_{l,N},\\ &\eta=\eta(C_{KL};\ \Pi_K;\ \theta;\ \theta_{,K};\ \alpha_1;\ \alpha_2;\ \ldots;\ \alpha_m),\\ &E_k=\tilde{E}_N(C_{KL};\ \Pi_K;\ \theta;\ \theta_{,K};\ \alpha_1;\ \alpha_2;\ \ldots;\ \alpha_m)\,x_{k,N},\\ &h_k=\tilde{h}_N(C_{KL};\ \Pi_K;\ \theta;\ \theta_{,K};\ \alpha_1;\ \alpha_2;\ \ldots;\ \alpha_m)\,x_{k,N},\\ &\frac{D}{Dt}\alpha^{(l)}=f^{(l)}(C_{KL};\ \Pi_K;\ \theta;\ \theta_{,K};\ \alpha_1;\ \alpha_2;\ \ldots,\ \alpha_m), \end{aligned} \qquad (7.74)$$

где α_k — внутренние параметры, учитывающие процессы релаксации, а Π_K — переменная: $\Pi_K = \Pi_k x_{k,K}$.

После учета соотношений (7.74) в неравенстве (7.73) мы получаем возможность представить второе начало термодинамики с помощью неравенства

$$\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\eta\right)\frac{D}{Dt}\theta+\rho\left(2\frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}}x_{l,K}+\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_L}\Pi_l+\right.$$
$$\left.+\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{.L}}\theta_{,l}-\frac{1}{\rho}t_{kl}X_{L,k}\right)\frac{D}{Dt}x_{l,L}+\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_L}x_{k,L}-E_k\right)\frac{D}{Dt}\Pi_k+$$
$$+\rho\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{.L}}x_{k,L}\frac{D}{Dt}\theta_{,k}+\sum_{l=1}^{m}\rho\frac{\partial\psi}{\partial\alpha^{(l)}}f^{(l)}-\frac{\theta_{,k}\eta_k}{\theta}\leqslant 0. \quad (7.75)$$

Так как ψ, t_{kl}, η, E_k, согласно соотношениям (7.74), не зависят от обобщенных скоростей $\frac{D}{Dt}\theta$, $\frac{D}{Dt}\Pi_k$, $\frac{D}{Dt}x_{k,K}$, $\frac{D}{Dt}\theta_{,K}$, необходимым и достаточным условием справедливости неравенства (7.75) при произвольном термодинамически допустимом процессе является выполнение следующих равенств:

$$\frac{1}{\rho}t_{kl}=2\frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}}x_{k,K}x_{l,L}+\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_K}\Pi_k x_{l,K},$$
$$\eta=-\frac{\partial\psi}{\partial\theta},\qquad E_k=\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_K}x_{k,K},\qquad \frac{\partial\psi}{\partial\theta_{.K}}=0, \quad (7.76)$$
$$\sum_{l=1}^{m}\rho\frac{\partial\psi}{\partial\alpha^{(l)}}f^{(l)}-\frac{\theta_{,k}h_k}{\theta}\leqslant 0.$$

Предположим опять, что перенос тепла не зависит от внутренних параметров, тогда диссипативное неравенство $(7.76)_5$ распадается на неравенства

$$\sum_{l=1}^{m}\rho\frac{\partial\psi}{\partial\alpha^{(l)}}f^{(l)}\leqslant 0,\quad \theta_{,k}h_k\geqslant 0. \quad (7.77)$$

Соотношения (7.76) и (7.77) представляют собой те ограничения на определяющие уравнения, которые следуют из второго начала термодинамики и сделанных выше допущений (7.74).

Если исследуемая диэлектрическая среда находится под воздействием малых деформаций и слабых электрических полей, определяющие уравнения можно аппроксимировать в рамках линейной теории. С этой целью представим плотность

свободной энергии в виде квадратичной формы

$$\rho_0\psi = \frac{1}{2} E_{klmn}\varepsilon_{kl}\varepsilon_{mn} + \frac{1}{2} K(\theta-\theta_0)^2 + \frac{1}{2} A_{kl}\Pi_k\Pi_l +$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{k,\,n=1}^{m} N^{(kn)}\alpha^{(k)}\alpha^{(n)} + B_{kl}\varepsilon_{kl}(\theta-\theta_0) + d_{klm}\varepsilon_{kl}\Pi_m + \sum_{n=1}^{m} C_{kl}^{(n)}\alpha^{(n)}\varepsilon_{kl} +$$
$$+\sum_{n=1}^{m} H^{(n)}\alpha^{(n)}(\theta-\theta_0) + C_k\Pi_k(\theta-\theta_0) + \sum_{n=1}^{m} H_k^{(n)}\Pi_k\alpha^{(n)}, \qquad (7.78)$$

где ε_{kl} — тензор бесконечно малой деформации. После подстановки выражения (7.78) в уравнения (7.76), пренебрегая нелинейными членами, получим определяющие уравнения следующего вида:

$$t_{kl} = E_{klmn}\varepsilon_{mn} + d_{klm}\Pi_m + B_{kl}(\theta-\theta_0) + \sum_{n=1}^{m} C_{kl}^{(n)}\alpha^{(n)},$$
$$-\rho_0\eta = B_{kl}\varepsilon_{kl} + C_k\Pi_k + K(\theta-\theta_0) + \sum_{n=1}^{m} H^{(n)}\alpha^{(n)}, \qquad (7.79)$$
$$\rho_0 E_k = d_{mlk}\varepsilon_{ml} + A_{kl}\Pi_l + C_k(\theta-\theta_0) + \sum_{n=1}^{m} H_k^{(n)}\alpha^{(n)}.$$

Необходимым и достаточным условием справедливости неравенств (7.77) являются соотношения

$$f^{(l)} = \sum_{n=1}^{m} L^{(ln)} \frac{\partial\psi}{\partial\alpha^{(n)}}, \qquad h_k = \lambda_{kl}\theta_{,l}, \qquad (7.80)$$

где $\{L^{(ln)}\}$ — неположительно определенная, а $\{\lambda_{kl}\}$ — неотрицательно определенная матрицы. Уравнение $(7.80)_2$ представляет собой закон теплопроводности Фурье. Из выражений $(7.74)_6$, (7.78) и $(7.80)_1$, получаем уравнение эволюции

$$\frac{D}{Dt}\alpha^{(n)} = \sum_{k=1}^{m} \tilde{N}^{(nk)}\alpha^{(k)} + g^{(n)}(t), \qquad (7.81)$$

где

$$\tilde{N}^{(nk)} = \sum_{l=1}^{m} L^{(nl)} N^{(lk)},$$
$$g^{(n)}(t) = \sum_{r=1}^{m} L^{(nr)}\left[C_{kl}^{(r)}\varepsilon_{kl}(t) + H_k^{(r)}\Pi_k(t) + H^{(r)}(\theta(t)-\theta_0)\right]. \qquad (7.82)$$

После интегрирования уравнения (7.81), которое проводится в полной аналогии с интегрированием уравнений (6.176) и (7.29), подставляя внутренние параметры в соотно-

шения (7.79), получаем определяющие уравнения вязкоупругой диэлектрической среды. При малых скоростях деформации и поляризации, диссипативными эффектами можно пренебречь. Тогда получаем основные уравнения классической теории пьезоэлектричества.

Связь между полями механических деформаций и электрическими полями в уравнениях (7.79) определяется пьезоэлектрической матрицей d_{klm}, которая отлична от нуля только для сред, не имеющих центра симметрии.

В зависимости от симметрии материальной среды возможны следующие представления матрицы d_{klm} [36]:

1. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^1, Γ^3, Γ^6, Γ^9, Γ^{12}, Γ^{14}, Γ^{17}, Γ^{21}, Γ^{28}, Γ^{29}, Γ^{31}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

2. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^2

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & d_{123} & d_{113} & d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & d_{223} & d_{213} & d_{212} \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & d_{323} & d_{313} & d_{312} \end{pmatrix}.$$

3. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^4

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & 0 & 0 & d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & 0 & 0 & d_{212} \\ 0 & 0 & 0 & d_{323} & d_{313} & 0 \end{pmatrix}.$$

4. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^5

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{223} & d_{213} & 0 \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & 0 & 0 & d_{312} \end{pmatrix}.$$

5. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^7

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{213} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{312} \end{pmatrix}.$$

6. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^8

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{223} & 0 & 0 \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

7. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^{10}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} d_{111} & -d_{111} & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{123} & -d_{111} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

8. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^{11}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{113} & d_{211} \\ d_{211} & -d_{211} & 0 & -d_{113} & 0 & 0 \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

9. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^{13}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} d_{111} & -d_{111} & 0 & d_{123} & d_{113} & d_{211} \\ d_{211} & -d_{211} & 0 & d_{113} & -d_{123} & -d_{111} \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

10. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^{15} и Γ^{22}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{123} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

11. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^{16} и Γ^{23}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{113} & 0 & 0 \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

12. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^{18} и Γ^{25}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{113} & -d_{123} & 0 \\ d_{311} & d_{311} & d_{333} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

13. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^{19}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{312} \end{pmatrix}.$$

14. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^{20}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & d_{113} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{113} & d_{123} & 0 \\ d_{311} & -d_{311} & 0 & 0 & 0 & d_{312} \end{pmatrix}.$$

15. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^{26}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} d_{111} & -d_{111} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{111} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

16. При наличии инвариантности по отношению к группе Γ^{27}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} d_{111} & -d_{111} & 0 & 0 & 0 & d_{211} \\ d_{211} & -d_{211} & 0 & 0 & 0 & -d_{111} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

17. При наличии инвариантности по отношению к группам Γ^{30} и Γ^{32}

$$\{d_{klm}\} \equiv \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{123} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{123} \end{pmatrix}.$$

7.3.5. Пьезоэлектрический эффект в диэлектриках. Квадрупольная теория

Пьезоэлектрический эффект представляет собой сложное взаимодействие между электрическим полем и веществом. Обычно для упрощения теоретической модели делают следующие допущения: рассматриваемое тело является упругим; электрическое поле является потенциальным; квадрупольным моментом и моментами более высокого порядка пренебрегают. Эти допущения дают удовлетворительные результаты для неорганических кристаллов, которые обычно используются на практике. В некоторых случаях однако необходимы более точные модели. В работе [108] учитывается вязкоупругий характер деформации, а в работах [7, 101, 125] рассматривается эффект от градиента поляризации.

Квадрупольная теория пьезоэлектрического эффекта была предложена в 1974 г. Бранковым и Петровым [32]. Она позволяет получить более полную информацию о движении ионов, из которых построена кристаллическая решетка, происходящем под действием механических нагрузок и электрических полей.

Для того чтобы обосновать небходимость учета квадрупольного момента, рассмотрим систему из n заряженных материальных точек, представляющих собой ионы в элементарной ячейке исследуемого кристаллического тела. Полная сила

и момент сил относительно центра тяжести системы равны

$$F_k = \sum_{l=1}^{n} p^{(l)} E_k(x_m^{(l)}),$$
$$M_k = \sum_{l=1}^{n} e_{kil} q^{(l)} E_i(x_m^{(l)}) u_l^{(l)}, \tag{7.83}$$

где $q^{(l)}$, $x_m^{(l)}$ и $u_m^{(l)}$ — соответственно электрический заряд l-й материальной точки, ее координаты относительно произвольной неподвижной системы координат и ее координаты относительно системы координат, связанной с центром массы элементарной ячейки кристалла. Работа, совершаемая электрически заряженными точками в квазистатическом электрическом поле за единицу времени, равна

$$W = \sum_{l=1}^{n} q^{(l)} E_k(x_m^{(l)}) \frac{D}{Dt} x_k^{(l)}. \tag{7.84}$$

В каждой элементарной ячейке кристалла выполнено условие электронейтральности

$$\sum_{l=1}^{n} q^{(l)} = 0. \tag{7.85}$$

Через x_m обозначим координаты центра массы элементарной ячейки. Разложим электрическое поле $E_k(x_m^{(l)})$ в ряд Тейлора по переменным $u_m^{(l)}$ с точностью до линейных членов. Тогда, учитывая условие (7.85), получим следующие дипольные аппроксимации выражений (7.83) и (7.84):

$$F_k = E_{k,m}(x_l) P_m, \quad M_k = e_{klj} E_l(x_l) P_j,$$
$$W = E_k(x_l) \frac{D}{Dt} P_k, \tag{7.86}$$

где

$$P_k = \sum_{l=1}^{n} q^{(l)} u_k^{(l)} \tag{7.87}$$

есть дипольный момент элементарной ячейки кристалла.

В случае квадратичной аппроксимации по переменным $u_m^{(l)}$ выражения (7.83), (7.84) принимают вид

$$F_k = E_{k,m}(x_l) P_m + E_{k,ms}(x_l) P_{ms},$$
$$M_k = e_{klj} [E_l(x_l) P_j + E_{l,m}(x_l) P_{mj}], \tag{7.88}$$
$$W = E_k(x_l) \frac{D}{Dt} P_k + E_{k,m}(x_l) \frac{D}{Dt} P_{mk},$$

где

$$P_{km}=\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{n}q^{(l)}u_k^{(l)}u_m^{(l)} \tag{7.89}$$

есть квадрупольный момент кристаллической решетки. С помощью выражений (7.88) законы сохранения для рассматриваемого нами квадрупольного пьезоэлектрического тела представляются в следующем виде:

закон сохранения массы

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho+(\rho v_k)_{,k}=0; \tag{7.90}$$

закон сохранения количества движения

$$\rho\frac{D}{Dt}v_k=t_{mk,m}+\rho(E_{k,m}\Pi_m+E_{k,ml}\Pi_{ml}), \tag{7.91}$$

где Π_{ml} — квадрупольный момент, отнесенный к единице массы;

закон сохранения момента количества движения

$$e_{ijk}[t_{jk}+\rho(E_j\Pi_k+E_{j,m}\Pi_{mk})]=0; \tag{7.92}$$

закон сохранения энергии

$$\rho\frac{D}{Dt}e=t_{km}v_{m,k}+\rho E_m\frac{D}{Dt}\Pi_m+\rho E_{mk}\frac{D}{Dt}\Pi_{mk}+h_{k,k}, \tag{7.93}$$

где

$$E_{km}=\frac{1}{2}(E_{k,m}+E_{m,k}). \tag{7.94}$$

Для упрощения дальнейшего рассмотрения пренебрежем эффектами диссипации электрической и механической энергии. Определяющие уравнения принимают тогда следующий общий вид:

$$\begin{aligned}
t_{kl}&=\tilde{T}_{KL}(C_{MN};\ \Pi_N;\ \Pi_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N})x_{k,K}x_{l,L},\\
E_k&=\tilde{E}_K(C_{MN};\ \Pi_N;\ \Pi_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N})x_{k,K},\\
E_{kl}&=\tilde{E}_{KL}(C_{MN};\ \Pi_N;\ \Pi_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N})x_{k,K}x_{l,L},\\
\psi&=\psi(C_{MN};\ \Pi_N;\ \Pi_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}),\\
\eta&=\eta(C_{MN};\ \Pi_N;\ \Pi_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N}),\\
h_k&=\tilde{h}_K(C_{MN};\ \Pi_N;\ \Pi_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N})x_{k,K},
\end{aligned} \tag{7.95}$$

где Π_{KL} — переменная:

$$\Pi_{KL}=\Pi_{kl}x_{k,K}x_{l,L}. \tag{7.96}$$

С помощью закона сохранения энергии (7.93), определения свободной энергии (4.82) и определяющего уравнения $(7.94)_4$

неравенство Клаузиуса — Дюгема преобразуется к виду

$$\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\eta\right)\frac{D}{Dt}\theta+\rho\left(2\frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}}x_{l,K}+\rho\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_L}\Pi_l+2\rho\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_{KL}}\Pi_{lk}x_{k,K}+\right.$$
$$\left.+\rho\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,L}}\theta_{,l}-\frac{1}{\rho}t_{kl}X_{L,k}\right)\frac{D}{Dt}x_{l,L}+\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_L}x_{k,L}-E_k\right)\frac{D}{Dt}\Pi_k+$$
$$+\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_{KL}}x_{k,K}x_{l,L}-E_{kl}\right)\frac{D}{Dt}\Pi_{kl}+\rho\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,L}}x_{k,L}\frac{D}{Dt}\theta_{,k}-\frac{\theta_{,k}h_k}{\theta}\leqslant 0. \tag{7.97}$$

В силу (7.95) величины ψ, η, t_{kl}, E_k и E_{kl} не зависят от обобщенных термодинамических скоростей $\frac{D}{Dt}\theta$, $\frac{D}{Dt}x_{k,K}$, $\frac{D}{Dt}\Pi_k$, $\frac{D}{Dt}\Pi_{kl}$, $\frac{D}{Dt}\theta_{,k}$; следовательно, необходимые и достаточные условия справедливости неравенства (7.97) при произвольном термодинамически допустимом процессе имеют вид

$$\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,k}}=0,\quad \eta=-\frac{\partial\psi}{\partial\theta},$$
$$\frac{1}{\rho}t_{kl}=2\frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}}x_{k,K}x_{l,L}+\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_K}\Pi_l x_{k,K}+\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_{KL}}\Pi_{lm}x_{m,K}x_{k,L}, \tag{7.98}$$
$$E_k=\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_L}x_{k,L},\quad E_{kl}=\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_{KL}}x_{k,K}x_{l,L},\quad h_K\theta_{,K}\geqslant 0.$$

С помощью соотношений $(7.98)_{4,5}$ уравнение $(7.98)_3$ может быть записано следующим образом:

$$\frac{1}{\rho}t_{kl}=2\frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}}x_{k,K}x_{l,L}+E_k\Pi_l+E_{km}\Pi_{ml}. \tag{7.99}$$

При малых деформациях и слабых электрических полях плотность свободной энергии можно представить в виде квадратичной функции тензора бесконечно малой деформации, температуры, поляризации Π_k и квадрупольного момента Π_{kl}.

Если основное состояние рассматриваемого тела является недеформированным и неполяризованным, то определяющие уравнения, которые следуют из условий (7.98) и сделанных выше допущений, имеют вид

$$\frac{1}{\rho}t_{kl}=E_{klmn}\varepsilon_{mn}+d_{kli}\Pi_i+C_{klij}(\Pi_{ij}-\Pi^0_{ij})+B_{kl}(\theta-\theta_0),$$
$$-\eta=B_{kl}\varepsilon_{kl}+C_i\Pi_i+\alpha_{ij}(\Pi_{ij}-\Pi^0_{ij})+K(\theta-\theta_0),$$
$$E_k=d_{ijk}\varepsilon_{ij}+A_{kl}\Pi_l+\hat{e}_{kij}(\Pi_{ij}-\Pi^0_{ij})+C_k(\theta-\theta_0), \tag{7.100}$$
$$E_{kl}=C_{klij}\varepsilon_{ij}+\hat{e}_{ikl}\Pi_i+B_{klij}(\Pi_{ij}-\Pi^0_{ij})+\alpha_{kl}(\theta-\theta_0),$$

где

$$E_{klij} = E_{lkij} = E_{ijkl}, \quad d_{kli} = d_{lki}, \\ \hat{e}_{kli} = \hat{e}_{lki}, \quad B_{klij} = B_{lkij} = B_{ijkl}, \quad (7.101) \\ C_{klij} = C_{lkij} = C_{ijkl}, \quad B_{ij} = B_{ji}, \quad \alpha_{kl} = \alpha_{lk}$$

являются постоянными тензорами; Π^0_{kl} — квадрупольный момент в основном состоянии.

Для изотропного тела имеем $d_{kli} = \hat{e}_{kli} = 0$, а остальные тензоры в уравнениях (7.100) имеют вид

$$E_{klij} = \lambda^{(1)}\delta_{ij}\delta_{kl} + \lambda^{(2)}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}), \\ B_{klij} = b^{(1)}\delta_{ij}\delta_{kl} + b^{(2)}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}), \quad (7.102) \\ C_{klij} = c^{(1)}\delta_{ij}\delta_{kl} + c^{(2)}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}), \\ B_{ij} = \alpha\delta_{ij}, \quad A_{kl} = a\delta_{kl}, \quad \alpha_{ij} = \gamma\delta_{ij},$$

где $\lambda^{(1)}$, $\lambda^{(2)}$, $b^{(1)}$, $b^{(2)}$, $c^{(1)}$, $c^{(2)}$, α, a, γ — константы.

Из равенств (7.100) и (7.102) получаем

$$\frac{1}{\rho} t_{kl} = \lambda^{(1)}\varepsilon_{mm}\delta_{kl} + 2\lambda^{(2)}\varepsilon_{kl} + c^{(1)}(\Pi_{mm} - \Pi^0_{mm})\delta_{kl} + \\ + 2c^{(2)}(\Pi_{kl} - \Pi^0_{kl}) + \alpha(\theta - \theta_0)\delta_{kl}, \\ -\eta = \alpha\varepsilon_{mm} + \gamma(\Pi_{mm} - \Pi^0_{mm}) + K(\theta - \theta_0), \quad (7.103) \\ E_k = a\Pi_k, \\ E_{kl} = c^{(1)}\varepsilon_{mm}\delta_{kl} + 2c^{(2)}\varepsilon_{kl} + b^{(1)}(\Pi_{mm} - \Pi^0_{mm})\delta_{kl} + \\ + 2b^{(2)}(\Pi_{kl} - \Pi^0_{kl}) + \gamma(\theta - \theta_0).$$

Из выражений (7.103) видно, что в квадрупольной теории взаимодействие между электрическими и механическими полями существует даже в случае изотропного тела.

8. Мультиконтинуальные теории

8.1. Термодинамика смесей

Согласно принципу непрерывности, если две материальные точки находятся бесконечно близко друг к другу в основном состоянии тела, то они будут находится бесконечно близко друг к другу и в деформированном состоянии. Это требование не всегда выполняется в реальных средах. Примером могут служить процессы фильтрации, при которых исследуемое тело составлено из двух континуумов: основной матрицы и проходящей через него текучей среды. Очевидно, если в данный момент времени две материальные точки, принадлежащие соответственно матрице и текучей среде, совпадают, то в некоторый последующий момент они будут находится на конечном расстоянии друг от друга вследствие движения среды, Другие примеры, когда принцип непрерывности не выполняется, дают диффузия атомов и молекул в твердотельной матрице, движение электрически заряженных частиц в электропроводящей среде, течение смеси и др.

Современная термодинамическая теория смесей построена Трусделлом [134, 135] в 1957—1960 гг. Он рассматривает смесь как суперпозицию определенного числа континуумов, для каждого из которых предполагается выполнение принципа непрерывности. Характерной особенностью этой теории является то, что для каждой компоненты предлагаются парциальные уравнения сохранения и парциальные определяющие уравнения. Аналогичный подход использован Келли [78] и Эрингеном и Инграмом [60].

Принципиально другой подход был использован Грином и Нахди [66], которые предложили глобальное описание смесей без систематического использования парциальных величин, связанных с отдельными компонентами.

Термодинамическая теория химически реагирующих смесей твердых упругих компонент была предложена Боуэном [27, 28]. Эринген и Демирей [51, 52] рассматривают в качестве смеси совокупность ионных континуумов, с помощью которых моделируются электропроводящие среды.

В перечисленных выше моделях предполагается, что механические силы взаимодействия между континуумами имеют чисто диссипативный характер. Но существует класс твердых

тел, которые можно рассматривать как смеси континуумов, взаимодействующих посредством консервативных сил. Частные случаи смесей этого типа рассмотрены в работах [6, 30, 129]. Общая термодинамическая теория смесей двух упругих континуумов, взаимодействующих посредством консервативных сил, построена Бранковым, Петровым, Ивановым и Мариновым [34]. Обобщения и применения этой теории даны Мариновым [84—86].

При изложении термодинамики смесей мы почти везде будем следовать подходу, который был предложен Трусделлом [135].

8.1.1. Кинематика смесей

Допустим, что каждая точка пространства x_k в момент времени t может содержать N различных компонент, каждая из которых подчиняется индивидуальному закону движения:

$$x_k = \chi_k^{(l)}\left(X_K^{(l)}, t\right), \quad l = 1, 2, \ldots, N, \tag{8.1}$$

где $X_K^{(l)}$ — материальная координата l-й компоненты, занимающей в момент времени t положение x_k. Поле скоростей l-й компоненты в момент времени t определяется равенством

$$v_k^{(l)} = \frac{\partial}{\partial t} \chi_k^{(l)}\left(X_K^{(l)}, t\right)\Big|_{X_K^{(l)}}. \tag{8.2}$$

Скорость, с которой перемещается центр массы элементарного объема, включающего в себя точку пространства x_k, равна

$$v_k = \frac{1}{\rho} \sum_{l=1}^{N} \rho^{(l)} v_k^{(l)}, \tag{8.3}$$

где через $\rho^{(l)}$ обозначена l-я парциальная плотность массы, а

$$\rho = \sum_{l=1}^{N} \rho^{(l)} \tag{8.4}$$

есть полная плотность массы смеси. С помощью определения (8.3) вводится новый гипотетический континуум, построенный из материальных точек, совпадающих с центрами масс элементарных объемов пространства.

Диффузионная скорость l-й компоненты равна

$$u_k^{(l)} = v_k^{(l)} - v_k, \tag{8.5}$$

а диффузионный поток

$$\mathcal{J}_k^{(l)} = \rho^{(l)} u_k^{(l)}. \tag{8.6}$$

Из выражений (8.3), (8.4) и (8.5) получаем

$$\sum_{l=1}^{N} \mathcal{I}_k^{(l)} = 0. \qquad (8.7)$$

Различают два вида материальных производных:

$$\frac{D}{Dt}\varphi = \frac{\partial}{\partial t}\varphi + v_k\varphi_{,k}, \quad \frac{D^{(l)}}{Dt}\varphi = \frac{\partial}{\partial t}\varphi + v_k^{(l)}\varphi_{,k}; \qquad (8.8)$$

первая связана с движением центров масс элементарных объемов, а вторая — с движением отдельных компонент. Из определений (8.8) следует

$$\frac{D^{(l)}}{Dt}\varphi - \frac{D}{Dt}\varphi = u_k^{(l)}\varphi_{,k}. \qquad (8.9)$$

Из соотношений (8.3), $(8.8)_1$ и $(8.8)_2$ получаем равенство

$$\sum_{l=1}^{N} \rho^{(l)} \frac{D^{(l)}}{Dt} \psi^{(l)} = \rho \frac{D}{Dt}\psi + \psi\left[\frac{\partial}{\partial t}\rho + \left(\rho v_k^{(l)}\right)_{,k}\right] + $$
$$+ \sum_{l=1}^{N} \left(\rho^{(l)}\psi^{(l)}u_k^{(l)}\right)_{,k} - \sum_{l=1}^{N} \psi^{(l)}\left[\frac{\partial}{\partial t}\rho^{(l)} + \left(\rho^{(l)}v_k^{(l)}\right)_{,k}\right], \qquad (8.10)$$

где $\psi = \frac{1}{\rho}\sum_{l=1}^{N} \rho^{(l)}\psi^{(l)}$, а $\psi^{(l)}$ — парциальная величина произвольной тензорной размерности.

8.1.2. Парциальные уравнения сохранения

Отдельные компоненты смеси взаимодействуют между собой путем обмена массой, количеством движения, моментом количества движения, энергией и энтропией.

Основная идея теории Трусделла, используемая для построения уравнений сохранения, состоит в том, что для каждой компоненты в отдельности можно сохранить классическую форму законов сохранения, если взаимодействие между отдельными компонентами учитывается с помощью дополнительных членов, соответствующих источникам. Отвечающие этой ситуации уравнения сохранения имеют следующий вид:

закон сохранения массы

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^{(l)} + \left(\rho^{(l)}v_k^{(l)}\right)_{,k} = \rho\hat{c}^{(l)}; \qquad (8.11)$$

закон сохранения количества движения

$$\rho^{(l)}\frac{D^{(l)}}{Dt}v_k^{(l)} = t_{mk,m}^{(l)} + \rho^{(l)}f_k^{(l)} + \rho\hat{p}_k^{(l)}; \qquad (8.12)$$

закон сохранения момента количества движения (для неполярных сред)

$$t_{mk}^{(l)} = t_{km}^{(l)}; \tag{8.13}$$

закон сохранения энергии

$$\rho^{(l)} \frac{D^{(l)}}{Dt} e^{(l)} = t_{mk}^{(l)} v_{k,m}^{(l)} + h_{k,k}^{(l)} + \rho^{(l)} \overset{*}{e}^{(l)} + \rho \hat{e}^{(l)}, \tag{8.14}$$

где $\hat{c}^{(l)}$, $\hat{p}^{(l)}$ и $\hat{e}^{(l)}$ — соответственно масса, количество движения и энергия, которые единица массы l-го континуума получает за единицу времени путем взаимодействия с остальными компонентами, а $t_{km}^{(l)}$, $f_k^{(l)}$, $e^{(l)}$, $h_k^{(l)}$ и $\overset{*}{e}^{(l)}$ — парциальные значения тензора напряжения, плотности объемных сил, плотности внутренней энергии, потока тепла и плотности внутренних источников тепла.

8.1.3. Глобальные уравнения сохранения

После суммирования парциального уравнения (8.11) по индексу l получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + (\rho v_k)_{,k} = \rho \sum_{l=1}^{N} \hat{c}^{(l)}. \tag{8.15}$$

Поскольку масса смеси сохраняется, имеем

$$\sum_{l=1}^{N} \hat{c}^{(l)} = 0. \tag{8.16}$$

Из уравнения (8.15) следует локальное уравнение сохранения полной массы

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + (\rho v_k)_{,k} = 0. \tag{8.17}$$

С учетом выражений (8.11) и (8.17) формула усреднения парциальных величин (8.10) принимает вид

$$\sum_{l=1}^{N} \rho^{(l)} \frac{D^{(l)}}{Dt} \psi^{(l)} = \rho \frac{D}{Dt} \psi + \sum_{l=1}^{N} \left(\rho^{(l)} \psi^{(l)} u_k^{(l)}\right)_{,k} - \sum_{l=1}^{N} \rho \hat{c}^{(l)} \psi^{(l)}. \tag{8.18}$$

Используя равенство (8.18) и суммируя парциальные уравнения сохранения по индексу l, получаем

$$\rho \frac{D}{Dt} v_k = t_{mk,m} + \rho f_k + \sum_{l=1}^{N} \rho \left(p_k^{(l)} + \hat{c}^{(l)} u_k^{(l)}\right), \tag{8.19}$$

$$t_{lk} = t_{kl}, \tag{8.20}$$

$$\rho \frac{D}{Dt} e = t_{km} v_{m,k} + h_{k,k} + \rho e + \sum_{l=1}^{N} \rho \left[\hat{e}^{(l)} + \hat{p}_k^{(l)} u_k^{(l)} + \hat{c}^{(l)} \left(e^{(l)} + \frac{1}{2} u_k^{(l)} u_k^{(l)} \right) \right], \tag{8.21}$$

где

$$t_{kl} = \sum_{m=1}^{N} \left(t_{kl}^{(m)} - \rho^{(m)} u_k^{(m)} u_l^{(m)} \right) \tag{8.22}$$

— глобальный тензор напряжения,

$$f_k = \sum_{l=1}^{N} c^{(l)} f_k^{(l)}, \quad c^{(l)} = \rho^{(l)}/\rho \tag{8.23}$$

— плотность полной объемной силы,

$$e = \sum_{l=1}^{N} c^{(l)} \left(e^{(l)} + \frac{1}{2} u_k^{(l)} u_k^{(l)} \right) \tag{8.24}$$

— плотность полной внутренней энергии,

$$h_k = \sum_{l=1}^{N} \left[h_k^{(l)} + t_{km}^{(l)} u_m^{(l)} - \rho^{(l)} \left(c^{(l)} + \frac{1}{2} u_m^{(l)} u_m^{(l)} \right) u_k^{(l)} \right] \tag{8.25}$$

— полный поток тепла,

$$\dot{e} = \sum_{l=1}^{N} c^{(l)} \left(\overset{*}{e}^{(l)} + f_k^{(l)} u_k^{(l)} \right) \tag{8.26}$$

— плотность объемных источников энергии.

Из уравнений (8.19) и (8.12) следует, что необходимые и достаточные условия сохранения количества движения и энергии смеси имеют вид

$$\begin{gathered} \sum_{l=1}^{N} \left(\hat{p}_k^{(l)} + \hat{c}^{(l)} u_k^{(l)} \right) = 0, \\ \sum_{l=1}^{N} \left[\hat{e}^{(l)} + \hat{p}_k^{(l)} u_k^{(l)} + \hat{c}^{(l)} \left(e^{(l)} + \frac{1}{2} u_k^{(l)} u_k^{(l)} \right) \right] = 0. \end{gathered} \tag{8.27}$$

Эти уравнения вместе с уравнением (8.15) известны как соотношения Трусделла.

8.1.4. Диссипативные неравенства для смесей

По аналогии с парциальными уравнениями сохранения некоторые авторы [53, 60] используют и парциальные диссипативные неравенства

$$\rho^{(l)} \frac{D^{(l)}}{Dt} \eta^{(l)} - \left(\frac{h_k^{(l)}}{\theta^{(l)}} \right)_{,k} - \frac{\rho^{(l)} \overset{*}{e}^{(l)}}{\theta^{(l)}} - \rho \hat{\eta}^{(l)} \geqslant 0, \tag{8.28}$$

где $\eta^{(l)}$, $\theta^{(l)}$ и $\hat{\eta}^{(l)}$ — соответственно парциальная плотность энтропии, парциальная температура и энтропия, которую единица массы l-й компоненты получает за единицу времени при взаимодействии с остальными компонентами. Однако справедливость написанного неравенства вызывает сомнения, так как заранее не ясно, выполняется ли второе начало термодинамики для отдельных компонент смеси. Например, если концентрация одной компоненты мала по сравнению с остальными, представляется возможным, что вследствие флуктуаций диссипативное неравенство (8.28) в определенные моменты времени выполняться не будет. Поэтому некоторые исследователи используют глобальные формулировки второго начала термодинамики, которые относятся к смеси в целом [82, 110, 127]. Эти формулировки можно получить, исходя из уравнения сохранения парциальной энтропии

$$\rho^{(l)}\frac{D^{(l)}}{Dt}\eta^{(l)} - \left(\frac{h_k^{(l)}}{\theta^{(l)}}\right)_{,k} - \rho^{(l)}\frac{\overset{*}{e}{}^{(l)}}{\theta^{(l)}} - \rho\hat{\eta}^{(l)} = \rho\hat{\gamma}^{(l)}, \tag{8.29}$$

где $\rho\hat{\gamma}^{(l)}$ — скорость производства энтропии в единичном объеме l-й компоненты. В последнем случае условие

$$\hat{\gamma}^{(l)} \geqslant 0 \tag{8.30}$$

не постулируется. Это означает, что не требуется выполнение второго начала термодинамики для каждой компоненты по отдельности.

Суммируя все члены в уравнениях (8.29) и используя соотношение (8.18), получаем

$$\rho\frac{D}{Dt}\eta - \sum_{l=1}^{N}\left(\frac{h_k^{(l)}}{\theta^{(l)}} - \eta^{(l)}\mathcal{J}_k^{(l)}\right)_{,k} - \sum_{l=1}^{N}\rho^{(l)}\frac{\overset{*}{e}{}^{(l)}}{\theta^{(l)}} =$$

$$= \sum_{l=1}^{N}\rho\left(\hat{\gamma}^{(l)} + \hat{c}^{(l)}\eta^{(l)} + \hat{\eta}^{(l)}\right), \tag{8.31}$$

где η — полная плотность энтропии. Сумму в правой части уравнения (8.31) можно интерпретировать как скорость производства неравновесной энтропии в смеси, рассматриваемой как целое. Тогда становится естественным требование

$$\sum_{l=1}^{N}\rho\left(\hat{\gamma}^{(l)} + \hat{c}^{(l)}\eta^{(l)} + \hat{\eta}^{(l)}\right) \geqslant 0, \tag{8.32}$$

представляющее собой более слабое ограничение, чем неравенства (8.30). Из уравнения (8.31) с учетом неравенства (8.32) получаем следующую формулировку второго начала термодинамики, которая справедлива для химически реаги-

рующих смесей:

$$\rho \frac{D}{Dt} \eta - \sum_{l=1}^{N} \left(\frac{h_k^{(l)}}{\theta^{(l)}} - \eta^{(l)} \mathcal{I}_k^{(l)} \right)_{,k} - \sum_{l=1}^{N} \frac{\rho^{(l)} \overset{*}{e}{}^{(l)}}{\theta^{(l)}} \geqslant 0. \qquad (8.33)$$

В неравенстве (8.33) использовано предположение, что каждая компонента характеризуется своей индивидуальной температурой. Это предположение выполняется для многих быстро протекающих процессов, когда между отдельными компонентами смеси существует слабое тепловое взаимодействие. Однако на практике гораздо чаще встречается случай, когда температуры отдельных компонент совпадают, т. е. $\theta^{(l)} = \theta$, $l = 1, 2, \ldots, N$. Тогда из равенства (8.33) следует

$$\rho \frac{D}{Dt} \eta - \sum_{l=1}^{N} \left(\frac{h_k^{(l)} - \theta \eta^{(l)} \mathcal{I}_k^{(l)}}{\theta} \right)_{,k} - \rho \overset{*}{e} + \sum_{l=1}^{N} \frac{f_k^{(l)} \mathcal{I}_k^{(l)}}{\theta} \geqslant 0. \qquad (8.34)$$

С помощью тензорного химического потенциала

$$\mu_{km}^{(l)} = \left[\left(e^{(l)} + \frac{1}{2} u_n^{(l)} u_n^{(l)} - \theta \eta^{(l)} \right) \delta_{km} - \frac{1}{\rho^{(l)}} t_{km}^{(l)} \right] \qquad (8.35)$$

диссипативное неравенство (8.34) можно представить в виде

$$\rho \frac{D}{Dt} \eta - \left[\frac{h_k + \sum\limits_{l=1}^{N} \mu_{kn}^{(l)} \mathcal{I}_n^{(l)}}{\theta} \right]_{,k} - \frac{\rho \overset{*}{e}}{\theta} + \sum_{l=1}^{N} f_k^{(l)} \mathcal{I}_k^{(l)} \geqslant 0. \qquad (8.36)$$

Если смесь не подвергается механическим напряжениям, то целесообразно использовать скалярный химический потенциал

$$\mu^{(l)} = \left(e^{(l)} + \frac{1}{2} u_m^{(l)} u_m^{(l)} - \theta \eta^{(l)} \right). \qquad (8.37)$$

Тогда для второго начала термодинамики (8.36) получаем следующую формулировку:

$$\rho \frac{D}{Dt} \eta - \left[\frac{h_k + \sum\limits_{l=1}^{N} \mu^{(l)} \mathcal{I}_k^{(l)}}{\theta} \right]_{,k} - \frac{\rho \overset{*}{e}}{\theta} + \sum_{l=1}^{N} f_k^{(l)} \mathcal{I}_k^{(l)} \geqslant 0. \qquad (8.38)$$

8.2. Термодинамическая модель смеси из $N+1$ химически взаимодействующих компонент без механических напряжений и объемных сил

С помощью выражений (6.87), (8.15), (8.17), (8.21) и (8.38) получаем диссипативное неравенство

$$\rho\left(\frac{D}{Dt}\psi+\eta\frac{D}{Dt}\theta\right)-\sum_{l=1}^{N+1}\rho\mu^{(l)}\frac{D}{Dt}c^{(l)}+\sum_{l=1}^{N+1}\mu^{(l)}_{,k}\mathcal{J}^{(l)}_k-$$
$$-\theta_{,k}\mathcal{J}^{\eta}_k+\sum_{l=1}^{N+1}\rho\mu^{(l)}\hat{c}^{(l)}\leqslant 0, \tag{8.39}$$

где

$$\mathcal{J}^{\eta}_k=\frac{h_k}{\theta}+\sum_{l=1}^{N+1}\frac{\mu^{(l)}}{\theta}\mathcal{J}^{(l)}_k \tag{8.40}$$

есть поток энтропии, а

$$c^{(l)}=\rho^{(l)}/\rho \tag{8.41}$$

— концентрация l-й компоненты.

Принимая во внимание, что сумма всех концентраций равна единице, а также то, что выполнены равенства (8.7) и (8.11), неравенство (8.39) можно представить в виде

$$\rho\left(\frac{D}{Dt}\psi+\eta\frac{D}{Dt}\theta\right)-\sum_{l=1}^{N}\rho\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)\frac{D}{Dt}c^{(l)}+$$
$$+\sum_{l=1}^{N}\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)_{,k}\mathcal{J}^{(l)}_k-\theta_{,k}\mathcal{J}^{\eta}_k+\sum_{l=1}^{N}\rho\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)\hat{c}^{(l)}\leqslant 0. \tag{8.42}$$

Определяющие уравнения рассматриваемой системы моделируются уравнениями

$$\begin{aligned}
\psi&=\hat{\psi}\left(c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\\
\eta&=\hat{\eta}\left(c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\\
\mu^{(m)}&=\hat{\mu}^{(m)}\left(c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\\
h_n&=\hat{h}_n\left(c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\\
\mathcal{J}^{(m)}_n&=\hat{\mathcal{J}}^{(m)}_n\left(c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\\
\hat{c}^{(m)}&=g^{(m)}\left(c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\quad m,\ l=1,\ 2,\ \ldots,\ N,
\end{aligned} \tag{8.43}$$

где величины $c^{(l)}$, $c^{(l)}_{,k}$, θ, $\theta_{,k}$ рассматриваются как независимые термодинамические переменные, характеризующие локальное термодинамическое состояние.

После учета в диссипативном неравенстве (8.42) уравнения $(8.43)_1$ получаем

$$\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\eta\right)\frac{D}{Dt}\theta+\rho\sum_{l=1}^{N}\left(\frac{\partial\psi}{\partial c^{(l)}}-\mu^{(l)}+\mu^{(N+1)}\right)\frac{D}{Dt}c^{(l)}+$$
$$+\rho\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,k}}\frac{D}{Dt}\theta_{,k}+\rho\sum_{l=1}^{N}\frac{\partial\psi}{\partial c^{(l)}_{,k}}\frac{D}{Dt}c^{(l)}_{,k}+\sum_{l=1}^{N}\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)_{,k}\mathscr{I}^{(l)}_{k}-$$
$$-\theta_{,k}\mathscr{I}^{\eta}_{k}+\sum_{l=1}^{N}\rho\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)\hat{c}^{(l)}\leqslant 0. \qquad (8.44)$$

Необходимое и достаточное условие выполнения неравенства (8.44) при сделанных выше предположениях (8.43) для произвольного термодинамически допустимого процесса заключается в справедливости соотношений

$$\eta=-\frac{\partial\psi}{\partial\theta},\quad \mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}=-\frac{\partial\psi}{\partial c^{(l)}},\quad l=1,\,2,\,\ldots,\,N,$$
$$\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,k}}=0,\quad \frac{\partial\psi}{\partial c^{(l)}_{,k}}=0,\quad l=1,\,2,\,\ldots,\,N, \qquad (8.45)$$
$$\sum_{l=1}^{N}\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)_{,k}\mathscr{I}^{(l)}_{k}-\theta_{,k}\mathscr{I}^{\eta}_{k}+\sum_{l=1}^{N}\rho\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)\hat{c}^{(l)}\leqslant 0.$$

Неравенство $(8.45)_5$, представляющее собой второе начало термодинамики, учитывает диссипацию энергии вследствие диффузии массы, переноса тепла и протекания химических реакций. В случае когда химическая кинетика смеси является независимой от переноса тепла и массы, неравенство $(8.45)_5$ распадется на два независимых друг от друга неравенства

$$\sum_{l=1}^{N}\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)_{,k}\mathscr{I}^{(l)}_{k}-\theta_{,k}\mathscr{I}^{\eta}_{k}\leqslant 0,$$
$$\sum_{l=1}^{N}\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)\hat{c}^{(l)}\leqslant 0. \qquad (8.46)$$

Достаточным условием справедливости неравенств (8.46) является выполнение следующих двух соотношений:

$$\begin{bmatrix}\{\mathscr{I}^{(1)}_{k}\}\\ \{\mathscr{I}^{(2)}_{k}\}\\ \cdots\\ \{\mathscr{I}^{(N)}_{k}\}\\ \{\mathscr{I}^{\eta}_{k}\}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\{M^{(11)}_{kl}\} & \{M^{(12)}_{kl}\} & \ldots & \{M^{(1N)}_{kl}\} & \{L^{(1)}_{kl}\}\\ \{M^{(12)}_{kl}\} & \{M^{(22)}_{kl}\} & \ldots & \{M^{(2N)}_{kl}\} & \{L^{(2)}_{kl}\}\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \{M^{(1N)}_{kl}\} & \{M^{(2N)}_{kl}\} & \ldots & \{M^{(NN)}_{kl}\} & \{L^{(N)}_{kl}\}\\ \{L^{(1)}_{kl}\} & \{L^{(2)}_{kl}\} & \ldots & \{L^{(N)}_{kl}\} & \{\overset{*}{\lambda}_{kl}\}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\{(\mu^{(1)}-\mu^{(N+1)})_{,k}\}\\ \{(\mu^{(2)}-\mu^{(N+1)})_{,k}\}\\ \cdots\\ \{(\mu^{(N)}-\mu^{(N+1)})_{,k}\}\\ \{-\theta_{,k}\}\end{bmatrix}, \qquad (8.47)$$

$$\begin{pmatrix} \hat{c}^{(1)} \\ \hat{c}^{(2)} \\ \dots \\ \hat{c}^{(N)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K^{(11)} & K^{(12)} & \dots & K^{(1N)} \\ K^{(12)} & K^{(22)} & \dots & K^{(2N)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ K^{(1N)} & K^{(2N)} & \dots & K^{(NN)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu^{(1)} - \mu^{(N+1)} \\ \mu^{(2)} - \mu^{(N+1)} \\ \dots \\ \mu^{(N)} - \mu^{(N+1)} \end{pmatrix}, \tag{8.48}$$

где квадратные матрицы являются неположительно определенными. Если теория, которая используется для моделирования процессов в смеси, является линейной, то условия (8.47) и (8.48), согласно принципу Кюри (см. [73]), будут не только необходимыми для справедливости неравенств (8.46), но и достаточными.

В квадратичном приближении плотность свободной энергии представляется выражением

$$\psi = \frac{1}{2} \sum_{l,\, m=1}^{N} N^{(lm)} \left(c^{(l)} - c_0^{(l)}\right)\left(c^{(m)} - c_0^{(m)}\right) + \frac{1}{2} K \left(\theta - \theta_0\right)^2 + \\ + \sum_{l=1}^{N} H^{(l)} \left(\theta - \theta_0\right)\left(c^{(l)} - c_0^{(l)}\right) - \eta_0 \left(\theta - \theta_0\right) + \sum_{l=1}^{N} B^{(l)} \left(c^{(l)} - c_0^{(l)}\right), \tag{8.49}$$

где $c_0^{(l)}$ — равновесные концентрации компонент. Из выражений (8.45) и (8.49) получаем рассматриваемую теорию в линейном приближении

$$\begin{gathered} -\eta = \sum_{l=1}^{N} H^{(l)} \left(c^{(l)} - c_0^{(l)}\right) + K\left(\theta - \theta_0\right) - \eta_0, \\ \mu^{(l)} - \mu^{(N+1)} = \sum_{m=1}^{N} N^{(lm)} \left(c^{(m)} - c_0^{(m)}\right) + H^{(l)} \left(\theta - \theta_0\right) + B^{(l)}. \end{gathered} \tag{8.50}$$

В соответствии с равенством (8.48) при химическом равновесии имеем

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} = \dots = \mu^{(N)} = \mu^{(N+1)}. \tag{8.51}$$

Поскольку в основном состоянии $c^{(l)} = c_0^{(l)}$ и $\theta = \theta_0$, из соотношения $(8.50)_2$ получаем $B^{(l)} = 0$.

Из выражений (8.47) и (8.50) видно, что перенос энтропии и перенос массы — два сопряженных процесса. Для диффузионного и энтропийного потоков получаем соответственно

$$\begin{gathered} \mathcal{J}_k^{(l)} = \sum_{m=1}^{N} \tilde{M}_{kn}^{(lm)} c_{,n}^{(m)} + \tilde{L}_{kn}^{(l)} \theta_{,n}, \\ \mathcal{J}_k^{n} = \sum_{l=1}^{N} \tilde{N}_{kn}^{(l)} c_{,n}^{(l)} + \tilde{H}_{kn} \theta_{,n}, \end{gathered} \tag{8.52}$$

где

$$\widetilde{M}_{kn}^{(lm)}=\sum_{l=1}^{N}\widetilde{M}_{kn}^{(lr)}N^{(rm)},\quad \widetilde{L}_{kn}^{(l)}=\sum_{m,\,r=1}^{N}M_{kn}^{(lr)}H^{(r)}-L_{kn}^{(l)},$$

$$\widetilde{N}_{kn}^{(l)}=\sum_{m=1}^{N}L_{kn}^{(m)}N^{(ml)},\quad \widetilde{H}_{kn}=\sum_{m=1}^{N}L_{kn}^{(m)}H^{(m)}-\overset{*}{\lambda}_{kn}. \tag{8.53}$$

Из определения потока энтропии (8.40), из характерной для диффузионных потоков зависимости (8.7), а также из условия равновесия (8.51) для линейных процессов, протекающих в окрестности основного состояния, получаем

$$\mathcal{I}_k^{\eta}=h_k/\theta_0. \tag{8.54}$$

Из выражения $(8.52)_1$ следует, что градиент температуры приводит к переносу массы. Это явление называется эффектом Соре, или термодиффузией. Аналогично из уравнений $(8.52)_2$ и (8.54) следует, что градиенты концентраций компонентов, находящихся в смеси, приводят к появлению потоков энтропии и тепла, т. е. к эффекту Дюфора.

В системе не будет переноса ни массы, ни энтропии лишь тогда, когда не только все градиенты равны нулю, но и выполнены условия

$$\sum_{m=1}^{N}\widetilde{M}_{kn}^{(lm)}c_{,n}^{(m)}+\widetilde{L}_{kn}^{(l)}\theta_{,n}=0,$$

$$\sum_{l=1}^{N}\widetilde{N}_{kn}^{(l)}c_{,n}^{(l)}+\widetilde{H}_{kn}\theta_{,n}=0. \tag{8.55}$$

Уравнения (8.55) представляют собой линейную однородную систему уравнений для $3(N+1)$ неизвестных величин. Необходимое и достаточное условие того, чтобы эта система имела нетривиальное решение, имеет вид

$$\det\begin{vmatrix}
M_{11}^{(11)} & M_{12}^{(11)} & M_{13}^{(11)} & M_{11}^{(12)} & \dots & L_{11}^{(1)} & L_{12}^{(1)} & L_{13}^{(1)}\\
M_{12}^{(11)} & M_{22}^{(11)} & M_{23}^{(11)} & M_{12}^{(12)} & \dots & L_{12}^{(1)} & L_{22}^{(1)} & L_{23}^{(1)}\\
M_{13}^{(11)} & M_{23}^{(11)} & M_{33}^{(11)} & M_{13}^{(12)} & \dots & L_{23}^{(1)} & L_{32}^{(1)} & L_{33}^{(1)}\\
M_{11}^{(21)} & M_{12}^{(21)} & M_{13}^{(21)} & M_{11}^{(22)} & \dots & L_{11}^{(2)} & L_{12}^{(2)} & L_{13}^{(2)}\\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\\
M_{13}^{(N1)} & M_{23}^{(N1)} & M_{33}^{(N1)} & M_{13}^{(N2)} & \dots & L_{13}^{(N)} & L_{23}^{(N)} & L_{33}^{(N)}\\
N_{11}^{(1)} & N_{12}^{(1)} & N_{13}^{(1)} & N_{11}^{(2)} & \dots & \widetilde{H}_{11} & \widetilde{H}_{12} & \widetilde{H}_{13}\\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\\
N_{13}^{(1)} & N_{23}^{(1)} & N_{33}^{(1)} & N_{13}^{(2)} & \dots & \widetilde{H}_{13} & \widetilde{H}_{23} & \widetilde{H}_{33}
\end{vmatrix}=0. \tag{8.56}$$

Используя соотношения (8.45), (8.28) и подставляя определение свободной энергии (4.82) в уравнение (8.21), полу-

чаем уравнение баланса энтропии

$$\rho\theta \frac{D}{Dt}\eta = h_{k,k} + \rho\overset{*}{e} - \rho \sum_{l=1}^{N} (\mu^{(l)} - \mu^{(N+1)}) \frac{D}{Dt} c^{(l)}. \quad (8.57)$$

В линейной теории последним членом в правой части уравнения (8.57) можно пренебречь, так как он является нелинейным, а для плотности энтропии и потока тепла можно использовать определяющие соотношения $(8.50)_1$, $(8.52)_2$ и (8.54). Тогда получаем уравнение теплопроводности

$$\rho_0 K \frac{D}{Dt}\theta + H_{kn}\theta_{,nk} + \frac{\rho\overset{*}{e}}{\theta_0} + \rho_0 \sum_{l=1}^{N} H^{(l)} \frac{D}{Dt} c^{(l)} + \sum_{l=0}^{N} \tilde{N}_{kn}^{(l)} c_{,nk}^{(l)} = 0. \quad (8.58)$$

Для того чтобы получить уравнения сохранения для парциальных масс, уравнение (8.11) с помощью соотношений (8.17) и (8.6) преобразуем к виду

$$\rho \frac{D}{Dt} c^{(l)} + \mathcal{J}_{k,k}^{(l)} = \rho\hat{c}^{(l)}. \quad (8.59)$$

После учета определяющих соотношений $(8.52)_1$, (8.48) и $(8.50)_2$ получаем следующие линеаризованные уравнения баланса для парциальных масс:

$$\rho \frac{D}{Dt} c^{(l)} + \tilde{L}_{kn}^{(l)}\theta_{,nk} + \sum_{l=1}^{N} \tilde{M}_{kn}^{(lm)} c_{,nk}^{(m)} + \sum_{m=1}^{N} \tilde{R}^{(lm)} (c^{(m)} - c_0^{(m)}) +$$
$$+ \hat{P}^{(l)}(\theta - \theta_0) = 0, \quad (8.60)$$

где

$$\tilde{R}^{(lm)} = \sum_{m,\, r=1}^{N} K^{(lm)} N^{(mr)},$$
$$\tilde{P}^{(l)} = \sum_{m=1}^{N} K^{(lm)} H^{(m)}. \quad (8.61)$$

Уравнения (8.58) и (8.60) являются основными уравнениями для исследуемой среды. Вместе с начальными и граничными условиями они составляют граничную задачу, с помощью которой можно моделировать процессы, протекающие в химически реагирующих недеформируемых средах.

Основной недостаток представленной теории заключается в том, что упомянутая система уравнений параболического типа, т. е. снова возникает проблема бесконечности скорости возмущений температуры и концентрации. Этот парадокс был преодолен в работе Вылчанова [8], который исследовал смесь из N идеальных текучих сред на основе термодинамики сред с памятью.

8.3. Термодинамическая модель смеси из $N+1$ идеальных текучих сред

Если парциальные напряжения для каждой из участвующих в смеси текучих сред можно представить сферическим тензором

$$t_{km}^{(l)} = -p^{(l)}\delta_{km}, \tag{8.62}$$

где $p^{(l)}$ — парциальное давление, то, согласно уравнению (8.22), полный тензор напряжения имеет вид

$$t_{kl} = \sum_{m=1}^{N+1} \left(\rho^{(m)}u_k^{(m)}u_l^{(m)} - p^{(m)}\delta_{kl}\right). \tag{8.63}$$

Из выражения (8.63) видно, что в рассматриваемом случае недиагональные компоненты тензора напряжения определяются только диффузионным напряжением

$$t_{kl}^{\text{дифф}} = \sum_{m=1}^{N+1} \rho^{(m)}u_k^{(m)}u_l^{(m)}. \tag{8.64}$$

Когда скорости диффузии малы, диффузионное напряжение есть величина второго порядка малости по скорости и, следовательно, им можно пренебречь. Таким образом, получаем следующий важный для практики случай:

$$t_{kl} = -p\delta_{kl}, \tag{8.65}$$

где

$$p = \sum_{l=1}^{N+1} p^{(l)} \tag{8.66}$$

есть полное давление смеси.

Из выражения (8.35) следует, что в диссипативном неравенстве (8.36) снова можно использовать скалярный химический потенциал, для которого в рассматриваемом случае получаем

$$\mu^{(l)} = e^{(l)} - \theta\eta^{(l)} + p^{(l)}/\rho^{(l)}. \tag{8.67}$$

Следуя подходу, изложенному в разд. 8.2, второе начало термодинамики можно представить диссипативным неравенством

$$\rho\left(\frac{D}{Dt}\psi + \eta\frac{D}{Dt}\theta\right) + pv_{k,k} - \sum_{l=1}^{N}\rho\left(\mu^{(l)} - \mu^{(N+1)}\right)\frac{D}{Dt}c^{(l)} + \sum_{l=1}^{N}\left(\mu^{(l)} - \mu^{(N+1)}\right)_{,k}\mathcal{J}_k^{(l)} - \theta_{,k}\mathcal{J}_k^{\eta} + \sum_{l=1}^{N}\rho\left(\mu^{(l)} - \mu^{(N+1)}\right)\hat{c}^{(l)} \leqslant 0. \tag{8.68}$$

Определяющие уравнения рассматриваемой среды моделируются тогда уравнениями следующего типа:

$$\begin{aligned}
\psi &= \psi\left(\rho;\ c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\\
\eta &= \eta\left(\rho;\ c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\\
\mu^{(m)} &= \mu^{(m)}\left(\rho;\ c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\\
p &= p\left(\rho;\ c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\\
h_n &= h_n\left(\rho;\ c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\\
\mathcal{J}^{(m)}_n &= \mathcal{J}^{(m)}_n\left(\rho;\ c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right),\\
\hat{c}^{(m)} &= g^{(m)}\left(\rho;\ c^{(l)};\ c^{(l)}_{,k};\ \theta;\ \theta_{,k}\right).
\end{aligned} \tag{8.69}$$

С помощью выражений (8.17) и $(8.69)_1$ диссипативное неравенство (8.68) преобразуется к виду

$$\begin{aligned}
&\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\eta\right)\frac{D}{Dt}\theta+\left(\rho\frac{\partial\psi}{\partial\rho}-\frac{p}{\rho}\right)\frac{D}{Dt}\rho+\\
&\quad+\rho\sum_{l=1}^{N}\left(\frac{\partial\psi}{\partial c^{(l)}}-\mu^{(l)}+\mu^{(N+1)}\right)\frac{D}{Dt}c^{(l)}+\rho\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,k}}\frac{D}{Dt}\theta_{,k}+\\
&\quad+\rho\sum_{l=1}^{N}\frac{\partial\psi}{\partial c^{(l)}_{,k}}\frac{D}{Dt}c^{(l)}_{k}+\sum_{l=1}^{N}\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)_{,k}\mathcal{J}^{(l)}_{k}-\\
&\quad-\theta_{,k}\mathcal{J}^{\eta}_{k}+\sum_{l=1}^{N}\rho\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)\hat{c}^{(l)}\leqslant 0.
\end{aligned} \tag{8.70}$$

Необходимые и достаточные условия справедливости неравенства (8.70) для произвольного термодинамически допустимого процесса и при сделанных выше определяющих допущениях (8.69) имеют вид

$$\begin{aligned}
&\eta=-\frac{\partial\psi}{\partial\theta},\qquad p=\rho^2\frac{\partial\psi}{\partial\rho},\\
&\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}=\frac{\partial\psi}{\partial c^{(l)}},\qquad l=1,\ 2,\ \ldots,\ N,\\
&\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,k}}=\frac{\partial\psi}{\partial c^{(l)}_{,k}}=0,\qquad l=1,\ 2,\ \ldots,\ N,
\end{aligned} \tag{8.71}$$

$$\sum_{l=1}^{N}\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)_{,k}\mathcal{J}^{(l)}_{k}-\theta_{,k}\mathcal{J}^{\eta}_{k}+\sum_{l=1}^{N}\rho\left(\mu^{(l)}-\mu^{(N+1)}\right)\hat{c}^{(l)}\leqslant 0.$$

По аналогии с подходом, изложенным в разд. 8.2, можно построить линейную определяющую теорию, в которой уравнения переноса (8.47) и уравнения (8.48), описывающие химическую кинетику, сохраняют свой вид.

8.4. О возможности использования второго начала термодинамики при моделировании определяющих уравнений для смесей

В разд. 8.2 и 8.3 показано, что в тех случаях, когда в диссипативном неравенстве (8.36) возможно использование скалярных химических потенциалов, определяющие уравнения можно моделировать с помощью метода, аналогичного использованному в случае простых материалов. Если среда находится под действием механических напряжений, то химические потенциалы представляются тензорами и использованная до сих пор техника моделирования глобальных определяющих соотношений становится неприменимой. В этом случае используют ограничения на парциальные определяющие уравнения, следующие из неравенств (8.28) или (8.32). Эти уравнения ищут в виде

$$\begin{aligned}
\psi^{(l)} &= \psi^{(l)}\left(F^{(m)}_{kK};\ \theta^{(m)};\ \theta^{(m)}_{,k};\ c^{(m)};\ c^{(m)}_{,k}\right),\\
\eta^{(l)} &= \eta^{(l)}\left(F^{(m)}_{kK};\ \theta^{(m)};\ \theta^{(m)}_{,k};\ c^{(m)};\ c^{(m)}_{,k}\right),\\
t^{(l)}_{ns} &= t^{(l)}_{ns}\left(F^{(m)}_{kK};\ \theta^{(m)};\ \theta^{(m)}_{,k};\ c^{(m)};\ c^{(m)}_{,k}\right),\\
h^{(l)}_{n} &= h^{(l)}_{n}\left(F^{(m)}_{kK};\ \theta^{(m)};\ \theta^{(m)}_{,k};\ c^{(m)};\ c^{(m)}_{,k}\right),\\
\mathcal{I}^{(l)}_{n} &= \mathcal{I}^{(l)}_{n}\left(F^{(m)}_{kK};\ \theta^{(m)};\ \theta^{(m)}_{,k};\ c^{(m)};\ c^{(m)}_{,k}\right),\\
\hat{c}^{(l)} &= g^{(l)}\left(F^{(m)}_{kK};\ \theta^{(m)};\ \theta^{(m)}_{k};\ c^{(m)};\ c^{(m)}_{,k}\right),\\
\hat{p}^{(l)} &= f^{(l)}\left(F^{(m)}_{kK};\ \theta^{(m)};\ \theta^{(m)}_{,k};\ c^{(m)};\ c^{(m)}_{,k}\right),\\
e^{(l)} &= W^{(l)}\left(F^{(m)}_{kK};\ \theta^{(m)};\ \theta^{(m)}_{,k};\ c^{(m)};\ c^{(m)}_{,k}\right),
\end{aligned} \qquad (8.72)$$

где

$$F^{(m)}_{kK} = \frac{\partial \chi^{(m)}_k}{\partial X^{(m)}_K}\left(X^{(m)}_L,\ t\right), \quad m = 1,\ 2,\ \ldots,\ N+1, \qquad (8.73)$$

есть парциальный градиент деформации.

Представленный метод моделирования парциальных определяющих уравнений не связан с затруднениями принципиального характера, но приводит к большей степени неопределенности и к более усложненным математическим моделям, что существенно уменьшает его практическое значение. Поэтому те случаи, в которых используются химические потенциалы, представляют особый интерес. В ряде публикаций Бранков и Петров [4, 5, 33, 112] рассмотрели смесь с одной доминирующей компонентой, когда, как будет показано ниже, можно использовать скалярный химический потенциал.

В наиболее общем виде скорости диффузии можно определить уравнениями

$$u^{(l)}_k = v^{(l)}_k - \omega_k, \qquad (8.74)$$

где ω_k — характеристическая скорость смеси. В случае жидкостей и газов целесообразно ввести такие определения, чтобы характеристическая скорость совпадала со скоростью центра тяжести: $\omega_k = v_k$.

В случае твердых смесей в качестве характеристической скорости можно использовать скорость основной матрицы (система Хиторфа, см. [73])

$$u_k^{(l)} = v_k^{(l)} - v_k^{(0)}, \quad l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ N. \tag{8.75}$$

Особый интерес представляет случай

$$\rho^{(0)} \gg \rho^{(l)}, \quad l = 1,\ 2,\ \ldots,\ N. \tag{8.76}$$

Поскольку на практике вследствие внутреннего трения скорости диффузии малы, из соотношений (8.3), (8.75) и (8.76) следует

$$v_k \approx v_k^{(0)}, \tag{8.77}$$

причем формулы усреднения (8.18) и определения материальных производных (8.8) остаются в силе.

Так как концентрации $c^{(0)} = \rho^{(0)}/\rho^{(0)}$, $l = 1,\ 2,\ \ldots,\ N$, являются малыми величинами, исследуемая смесь представляет собой слабый раствор компонент. С другой стороны, среднее расстояние между двумя частицами данного типа есть величина, пропорциональная обратному значению парциальной плотности в степени одна треть: $d^{(l)} \sim (\rho^{(l)})^{-1/3}$. Поэтому с уменьшением парциальной плотности среднее расстояние между частицами данного сорта увеличивается. При этом взаимодействие между ними уменьшается, и при достаточно малых концентрациях соответствующие компоненты можно рассматривать как идеальные газы. Отсюда следует, что парциальные тензоры напряжения можно заменить парциальными давлениями, причем химические потенциалы компонент вновь определяются выражениями (8.67).

8.5. Термодинамическая модель диффузии в деформируемой пористой среде

Термодинамическая теория диффузии в деформируемой матрице была развита Бранковым и Рангеловой [35]. Позднее Петров и Рангелова [17] обобщили полученные результаты, учтя процессы сорбции. В развитой теории рассматривается смесь трех континуумов: твердой матрицы, связанной с ней диффундирующей среды и свободной диффундирующей среды. В качестве связанной диффундирующей среды рассматривается та ее часть, которая абсорбирована на внутренней поверхности пор.

Для каждой компоненты имеется индивидуальный закон движения и индивидуальная скорость:

$$x_k = \chi_k^{(l)}\left(X_K^{(l)}, t\right), \quad v_k^{(l)} = \left.\frac{\partial \chi_k^{(l)}\left(X_K^{(l)}, t\right)}{\partial t}\right|_{X_K^{(l)}}, \quad \chi^{(1)} \equiv \chi^{(0)}, \quad v^{(1)} \equiv v^{(0)}. \tag{8.78}$$

Предполагается, что вследствие внутреннего трения скорость диффузии

$$u_k = v_k^{(2)} - v_k \approx v_k^{(2)} - v_k^{(0)} \tag{8.79}$$

является малой величиной. Когда плотность свободной диффундирующей среды намного меньше полной плотности:

$$\rho \gg \rho^{(2)}, \tag{8.80}$$

получаем следующие уравнения сохранения для исследуемого пористого тела:

уравнение сохранения массы матрицы

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^{(0)} + (\rho^{(0)} v_k)_{,k} = 0; \tag{8.81}$$

уравнение сохранения массы связанной диффундирующей среды

$$\rho \frac{D}{Dt} c^{(1)} = \rho \hat{c}^{(1)}; \tag{8.82}$$

уравнение сохранения массы свободной диффундирующей среды

$$\rho \frac{D}{Dt} c^{(2)} + \mathcal{I}_{k,k} = -\rho \hat{c}^{(1)}, \qquad \mathcal{I}_k = \rho^{(1)} u_k; \tag{8.83}$$

уравнение сохранения количества движения

$$\rho \frac{D}{Dt} v_k = t_{lk,l} + \rho f_k; \tag{8.84}$$

уравнение сохранения момента количества движения

$$t_{kl} = t_{lk}; \tag{8.85}$$

уравнение сохранения энергии

$$\rho \frac{D}{Dt} e = t_{kl} v_{l,k} + h_{k,k} + \rho \overset{*}{e}. \tag{8.86}$$

Второе начало термодинамики для рассматриваемой среды представляется неравенством

$$\rho \frac{D}{Dt} \eta - \left(\frac{h_k + \mu \mathcal{I}_k}{\theta}\right)_{,k} - \frac{\rho \overset{*}{e}}{\theta} \geqslant 0. \tag{8.87}$$

Отсюда с помощью выражений (8.86) и (4.82) получаем

$$\rho\left(\frac{D}{Dt}\psi + \eta \frac{D}{Dt}\theta\right) - t_{kl} v_{l,k} + \mu_{,k} \mathcal{I}_k - \rho\mu \frac{D}{Dt} c^{(2)} - \rho\mu\hat{c} - \\ - \theta_{,k} \mathcal{I}_k^{\eta} \leqslant 0, \tag{8.88}$$

где $\mathcal{I}_k^\eta = (h_k + \mu \mathcal{I}_k)/\theta$, $\hat{c} = \hat{c}^{(1)}$. Определяющие уравнения применяются здесь в следующем общем виде:

$$
\begin{aligned}
\psi &= \psi\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ c^{(1)};\ c^{(2)};\ c^{(2)}_{,N}\right),\\
t_{kl} &= \tilde{T}_{KL}\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ c^{(1)};\ c^{(2)};\ c^{(2)}_{,N}\right) x_{k,K} x_{l,L},\\
\eta &= \eta\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ c^{(1)};\ c^{(2)};\ c^{(2)}_{,N}\right),\\
h_k &= \tilde{h}_K\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ c^{(1)};\ c^{(2)};\ c^{(2)}_{,N}\right) x_{k,K},\\
\mu &= \mu\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ c^{(1)};\ c^{(2)};\ c^{(2)}_{,N}\right),\\
\hat{c} &= g\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ c^{(1)};\ c^{(2)};\ c^{(2)}_{,N}\right),\\
\mathcal{I}_k &= \mathcal{I}_K\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ c^{(1)};\ c^{(2)};\ c^{(2)}_{,N}\right) x_{k,K},
\end{aligned}
\qquad (8.89)
$$

где

$$
x_{k,K} = \frac{\partial \chi_k^{(0)}}{\partial X_K^{(0)}}\left(X_K^{(0)}, t\right), \qquad C_{KL} = x_{k,K} x_{k,L}, \qquad (8.90)
$$

$$
\theta_{,K} = \frac{\partial \theta}{\partial X_K^{(0)}}, \qquad c^{(2)}_{,K} = \frac{\partial c^{(2)}}{\partial X_K^{(0)}}.
$$

Имея в виду $(8.89)_1$, для диссипативного неравенства (8.88) получаем

$$
\left(2\rho \frac{\partial \psi}{\partial C_{KL}} x_{k,K} x_{l,L} - t_{kl} + \rho \frac{\partial \psi}{\partial \theta_{,K}} x_{k,K} \theta_{,l} + \rho \frac{\partial \psi}{\partial c^{(2)}_{,K}} x_{k,K} c^{(2)}_{,l}\right) v_{l,k} +
$$

$$
+ \rho\left(\eta + \frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right) \frac{D}{Dt}\theta + \rho \frac{\partial \psi}{\partial \theta_{,K}} x_{k,K} \frac{D}{Dt}\theta_{,k} + \rho \frac{\partial \psi}{\partial c^{(2)}_{,K}} x_{k,K} \frac{D}{Dt} c^{(2)}_{,k} +
$$

$$
+ \rho \frac{\partial \psi}{\partial c^{(1)}} \frac{D}{Dt} c^{(1)} + \rho\left(\frac{\partial \psi}{\partial c^{(2)}} - \mu\right) \frac{D}{Dt} c^{(2)} - \rho\mu\hat{c} + \mu_{,k}\mathcal{I}_k - \theta_{,k}\mathcal{I}_k^\eta \leqslant 0. \qquad (8.91)
$$

Необходимые и достаточные условия справедливости неравенства (8.91) при сделанных выше основных предположениях имеют вид

$$
t_{kl} = 2\rho \frac{\partial \psi}{\partial C_{KL}} x_{k,K} x_{l,L}, \qquad \frac{\partial \psi}{\partial \theta_{,K}} = \frac{\partial \psi}{\partial c^{(2)}_{,K}} = 0,
$$

$$
\eta = -\frac{\partial \psi}{\partial \theta}, \qquad \mu = \frac{\partial \psi}{\partial c^{(2)}}, \qquad (8.92)
$$

$$
\rho \frac{\partial \psi}{\partial c^{(2)}} \frac{D}{Dt} c^{(2)} - \rho\mu\hat{c} + \mu_{,k}\mathcal{I}_k - \theta_{,k}\mathcal{I}_k^\eta \leqslant 0.
$$

Достаточным условием справедливости неравенства $(8.92)_5$ является выполнение следующих соотношений:

$$
L\left(\frac{\partial \psi}{\partial c^{(1)}} - \frac{\partial \psi}{\partial c^{(2)}}\right) = \rho\hat{c}, \qquad \mathcal{I}_k^\eta = S_{kl}\mu_{,l} + L_{kl}\theta_{,l},
$$

$$
\mathcal{I}_k = M_{kl}\mu_{,l} + S_{lk}\theta_{,l}, \qquad (8.93)
$$

где L — отрицательное число, $\{M_{kl}\}$ — неположительно определенная матрица, а $\{L_{kl}\}$ — неотрицательно определенная матрица. В тех случаях, когда среда изотропна и теория линейна, условия (8.93) являются необходимыми и достаточными условиями справедливости соотношений (8.92).

В линейном варианте теории плотность свободной энергии представляется квадратичной формой

$$\psi = \frac{1}{2} A_{klmn}\varepsilon_{kl}\varepsilon_{mn} + B_{kl}\varepsilon_{kl}(\theta - \theta_0) + D_{kl}\varepsilon_{kl}(c^{(2)} - c_0^{(2)}) + \\ + E_{kl}\varepsilon_{kl}(c^{(3)} - c_0^{(3)}) + F(c^{(2)} - c_0^{(2)})(c^{(1)} - c_0^{(1)}) + \frac{1}{2} H (c^{(1)} - c_0^{(1)})^2 + \\ + \frac{1}{2} E (c^{(2)} - c_0^{(2)})^2 + G_1 (c^{(1)} - c_0^{(1)})(\theta - \theta_0) + G_2 (c^{(2)} - c_0^{(2)})(\theta - \theta_0) + \\ + \frac{1}{2} B (\theta - \theta_0)^2. \quad (8.94)$$

Из соотношений (8.92) и (8.94) можно определить химический потенциал μ:

$$\mu = E_{kl}\varepsilon_{kl} + G_2(\theta - \theta_0) + E(c - c_0) + (F - E)(c^{(2)} - c_0^{(2)}), \quad (8.95)$$

где $c = c^{(1)} + c^{(2)}$ — полная концентрация диффундирующей среды.

Процессы сушки и смачивания материалов можно рассматривать как движение «смачивающего» континуума по отношению к основной матрице. Тело является абсолютно сухим тогда, когда концентрации и свободного и связанного смачивающего континуумов равны нулю. Если внешние нагрузки, распределенные по поверхности границы сохнущего или смачивающего тела, не меняются в течение процесса, то деформационные эффекты являются вторичными, а эффекты, связанные с концентрацией, первичными. В этом случае задачу диффузии компонент можно решить независимо от общей задачи. Получаемое выражение для диффузионного потока при однородном начальном распределении диффундирующей среды имеет вид

$$\mathcal{J}_k = N_{kl}c_{,l} + \int_0^t G_{kl}(t - t')\, c_{,l}(t')\, dt', \quad (8.96)$$

где

$$G_{kl}(t - t') = (L/\rho)(F - E)^2 M_{kl} e^{-(t-t')/\tau}, \\ \tau = -\rho/L(H + E - 2F). \quad (8.97)$$

Уравнение диффузии диффундирующей среды, которое следует из соотношений (8.82), (8.83) и (8.96), имеет вид

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} c + N_{kl}c_{,kl} + \int_0^t H_{kl} e^{(t-t)/\tau} c_{,kl}(t')\, dt' = 0, \quad (8.98)$$

где $H_{kl} = L(F - E)^2 M_{kl}$. Граничные и начальные условия, которые обычно используются при решении задачи, представляются в виде

$$\mathcal{J}_k n_k = f[c(x_k, t), t], \quad x_k \in S, \quad 0 < t < \infty,$$
$$c(0, x_k) = c_0, \quad \frac{\partial}{\partial t} c(t, x_k)|_{t=0} = 0, \quad x_k \in V, \qquad (8.99)$$

где f — заданная функция, определяемая структурными особенностями тела, связанными с граничной поверхностью, выделяющей диффундирующую среду, а также со средой, в которой находится сохнущее (смачивающееся) тело. В некоторых случаях с целью упрощения задачи используется идеализация бесконечно быстрой сушки (смачивания) граничной поверхности. Тогда условие $(8.99)_1$ заменяется условием

$$c(x_k, t) = \text{const}, \quad x_k \in S, \quad t > 0. \qquad (8.100)$$

8.6. Пьезоэлектрический эффект в деформируемом полупроводнике

Пьезоэлектрическая модель деформируемых проводников электрического тока, построенная на основе теории смесей, представлена в работе Демирей и Эрингена [51]. Для всех проводников пьезоэлектрические потенциалы появляются только при очень высоких частотах, так как в этом случае поляризационные заряды деполяризуются свободными носителями электрического тока. Пьезоэлектрический эффект проявляется сильнее в случае полупроводников. В этом случае он вызывает специальный интерес, так как оказывает влияние на вольт-амперные характеристики полупроводниковых элементов.

Эмпирические модели деформируемого полупроводника, в которых к классическим уравнениям пьезоэлектрического эффекта добавляются известные в физике твердого тела уравнения переноса электрических зарядов, были предложены в работах [74, 79, 81, 115, 142].

Термодинамические теории электромеханического взаимодействия в деформируемом полупроводнике были предложены одновременно Лоренци, Тирстеном [82] и Петровым [112]. В настоящем изложении мы будем следовать работе [112]. Исследуемое тело мы будем рассматривать как суперпозицию поляризуемой диэлектрической матрицы и n ионных континуумов. Существующее взаимодействие между различными компонентами характеризуется обменом массой, электрическим зарядом, импульсом, энергией и энтропией. Так как парциальные массы ионных континуумов являются чрезвычайно малыми величинами, мы предполагаем, что в каждой точке

деформируемого тела средняя скорость смеси совпадает с индивидуальной скоростью основной матрицы, т. е. используем систему координат Хиторфа. Парциальные уравнения сохранения основных величин имеют вид

закон сохранения массы

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^{(l)}+\left(\rho^{(l)}v_k^{(l)}\right)_{,k}=\rho\hat{c}^{(l)},\quad l=1,\ 2,\ \ldots,\ n,\qquad(8.101)$$

где индекс $l=0$ относится к основной матрице;

закон сохранения электрического заряда

$$\frac{\partial}{\partial t}q^{(l)}+\tilde{j}_{k,k}^{(l)}=\hat{q}^{(l)},\quad l=1,\ 2,\ \ldots,\ n,\qquad(8.102)$$

где $q^{(l)}$, $\hat{q}^{(l)}$, $\tilde{j}_k^{(l)}=q^{(l)}v_k^{(l)}$ — соответственно парциальные плотности электрических зарядов, скорость, с которой в единице объема генерируются ионы l-го типа, и ток, который возникает при движении ионов l-го типа;

закон сохранения количества движения

$$t_{mk,m}^{(l)}+g_k^{(l)}+\rho\hat{p}_k^{(l)}=\rho^{(l)}\frac{D^{(l)}}{Dt}v_k^{(l)},\qquad(8.103)$$

где

$$g_k^{(0)}=\rho E_{k,m}\Pi_m,\qquad(8.104)$$

$$g_k^{(l)}=q^{(l)}E_k,\quad l=1,\ 2,\ \ldots,\ n,\qquad(8.105)$$

$$t_{km}^{(l)}=-p^{(l)}\delta_{km},\quad l=1,\ 2,\ \ldots,\ n;\qquad(8.106)$$

закон сохранения момента количества движения

$$t_{km}^{(0)}-t_{mk}^{(0)}=\rho^{(0)}\left(\Pi_mE_k-E_m\Pi_k\right);\qquad(8.107)$$

закон сохранения энергии

$$\rho^{(l)}\frac{D(l)}{Dt}\varepsilon^{(l)}=t_{km}^{(l)}v_{m,k}^{(l)}+m^{(l)}+h_{k,k}^{(l)}+\hat{e}^{(l)},\qquad(8.108)$$

где

$$m^{(0)}=\rho^{(0)}E_k\frac{D}{Dt}\Pi_k,\quad m^{(l)}=0,\quad l=1,\ 2,\ \ldots,\ n.\qquad(8.109)$$

Из уравнений (8.104) и (8.105) видно, что магнитное взаимодействие в системе не учитывается. В работе [51] при исследовании электромеханического взаимодействия в поляризуемых проводниках предполагается, что на каждый континуум действует парциальное электрическое поле $E_k^{(l)}$. В настоящих исследованиях используется эффективное электрическое поле E_k. Это не уменьшает общности рассмотрения, так как различия можно компенсировать, выбрав подходящим образом величины $\hat{p}^{(l)}$, которые учитывают силовое взаимодействие между компонентами.

Поскольку рассматриваемая смесь является электрически заряженной, кроме условий (8.16), (8.27) и (8.28), которые представляют собой необходимые и достаточные условия выполнения законов сохранения массы, импульса и энергии, необходимо удовлетворить условию

$$\sum_{l=1}^{n} \hat{q}^{(l)} = 0, \tag{8.110}$$

физический смысл которого состоит в том, что полный электрический заряд смеси сохраняется.

После усреднения парциальных уравнений сохранения с помощью процедуры, которая изложена в разд. 8.1.3, получаем следующие глобальные уравнения:

$$\begin{gathered}\frac{\partial}{\partial t}\rho + (\rho v_k)_{,k} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} q + I_{k,k} = 0,\\ t_{km,k} + qE_m + \rho E_{m,k}\Pi_k - \rho\frac{D}{Dt}v_m = 0, \quad t_{km} - t_{mk} = \\ = \rho(E_k\Pi_m - E_m\Pi_k),\\ \rho\frac{D}{Dt}e - t_{km}v_{m,k} - \rho E_m\frac{D}{Dt}\Pi_m - h_{k,k} - E_k j_k = 0,\end{gathered} \tag{8.111}$$

где

$$q = \sum_{l=1}^{n} q^{(l)} \tag{8.112}$$

представляет собой полную плотность заряда, а

$$I_k = \sum_{l=1}^{n} j_k^{(l)} + qv_k, \quad j_k^{(l)} = q^{(l)}\left(v_k^{(l)} - v_k\right), \quad j_k = \sum_{l=1}^{n} j_k^{(l)}. \tag{8.113}$$

Аналогично выражению (8.38) диссипативное неравенство для рассматриваемой системы имеет вид

$$\rho\frac{D}{Dt}\eta - \left(\frac{h_k + \sum\limits_{l=1}^{n}\tilde{\mu}^{(l)}j_k^{(l)}}{\theta}\right)_{,k} \geqslant 0, \tag{8.114}$$

где $\tilde{\mu}$ — химический потенциал l-го континуума, отнесенного к единице заряда:

$$\tilde{\mu}^{(l)} = \rho^{(l)}\mu^{(l)}/q^{(l)}. \tag{8.115}$$

Для дальнейшего рассмотрения целесообразно с помощью уравнения (8.17) преобразовать уравнение сохранения парциального заряда (8.102) к виду

$$\rho\frac{D}{Dt}\tilde{c}^{(l)} + j_{k,k}^{(l)} = \hat{q}^{(l)}, \tag{8.116}$$

где $\tilde{c}^{(l)} = q^{(l)}/\rho$.

Из соотношений (8.111), (8.114), (8.116) и определения плотности свободной энергии получаем следующую формулировку второго начала термодинамики (справедливую для рассматриваемой здесь системы):

$$\rho\left(\frac{D}{Dt}\psi+\eta\frac{D}{Dt}\theta\right)-t_{km}v_{m,k}-\rho E_m\frac{D}{Dt}\Pi_m-$$
$$-\sum_{l=1}^{n}\rho\tilde{\mu}^{(l)}\frac{D}{Dt}\tilde{c}^{(l)}-E_kj_k+\sum_{l=1}^{n}\tilde{\mu}^{(l)}_{,k}j^{(l)}_k-\mathcal{J}^{\eta}_k\theta_{,k}+\sum_{l=1}^{n}\tilde{\mu}^{(l)}\hat{q}^{(l)}\leqslant 0. \tag{8.117}$$

За независимые реактивные переменные примем объективные величины

$$C_{KL};\ \Pi_K;\ \theta;\ \theta_{,K};\ \tilde{c}^{(l)};\ \tilde{c}^{(l)}_{,K}, \tag{8.118}$$

а в качестве активных переменных — величины

$$\psi;\ \eta;\ t_{kl};\ E_m;\ \tilde{\mu}^{(l)};\ j^{(l)}_k;\ \mathcal{J}^{\eta}_k;\ \hat{q}^{(l)}. \tag{8.119}$$

Необходимые и достаточные условия справедливости неравенства (8.117) при сделанных выше предположениях (8.118) и (8.119) имеют вид

$$\begin{gathered}\eta=-\frac{\partial\psi}{\partial\theta},\quad \frac{1}{\rho}t_{kl}=2\frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}}x_{k,K}x_{l,L}+\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_K}x_{l,K}\Pi_k,\\ E_k=\frac{\partial\psi}{\partial\Pi_K}x_{k,K},\quad \tilde{\mu}^{(l)}=\frac{\partial\psi}{\partial\tilde{c}^{(l)}},\\ \frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,k}}=\frac{\partial\psi}{\partial\tilde{c}^{(l)}_{,k}}=0,\quad l=1,2,\ldots,n,\\ \sum_{l=1}^{n}\left(\tilde{\mu}^{(l)}_{,k}-E_k\right)j^{(l)}_k-\mathcal{J}^{\eta}_k\theta_{,k}+\sum_{l=1}^{n}\tilde{\mu}^{(l)}\hat{q}^{(l)}\leqslant 0.\end{gathered} \tag{8.120}$$

На основе соображений, связанных с физической природой генерируемых свободных носителей тока, мы предполагаем ниже, что выполнены неравенства

$$\sum_{l=1}^{n}\left(\tilde{\mu}^{(l)}_{,k}-E_k\right)j^{(l)}_k-\mathcal{J}^{\eta}_k\theta_{,k}\leqslant 0,\quad \sum_{l=1}^{n}\tilde{\mu}^{(l)}\hat{q}^{(l)}\leqslant 0, \tag{8.121}$$

которые представляют собой достаточные условия справедливости соотношений $(8.120)_6$. Для того чтобы упростить представленную теорию и привести ее в соответствие с некоторыми эмпирическими моделями [74, 79, 81, 115], допустим, что носители тока не влияют на состояние, соответствующее напряжению, а химические потенциалы определяются только концентрациями носителей токов соответствующих типов,

В линейном варианте теории при сделанных выше предположениях получаем уравнения

$$t_{kl} = A_{klmn}\varepsilon_{mn} + \rho_0 d_{klm}\Pi_m, \quad E_k = d_{mnk}\varepsilon_{mn} + A_{km}\Pi_m,$$
$$\tilde{\mu}^{(l)} = B^{(l)}\left(\tilde{c}^{(l)} - \tilde{c}_0^{(l)}\right), \tag{8.122}$$
$$\hat{q}^{(l)} = \sum_{m=1}^{n} L^{(lm)}B^{(m)}\left(\tilde{c}^{(m)} - \tilde{c}_0^{(m)}\right), \quad j_k^{(l)} = \sigma_{km}^{(l)}E_m - B_{km}^{(l)}c_{,m}^{(l)},$$
$$B_{km} = \sigma_{km}^{(l)}B^{(l)},$$

где $\{L^{(lm)}\}$ и $\{\sigma_{km}^{(l)}\}$ — соответственно неположительно и неотрицательно определенные матрицы.

Некоторые применения представленной здесь теории в биомеханике костной ткани приведены в работе [15],

9. Термодинамическая модель механической среды с внешним управлением

9.1. Основные термодинамические зависимости

Механической средой с внешним управлением мы называем сплошную среду, которая под действием некоторых внешних факторов может изменять свои реологические свойства и механическое состояние. Примерами подобных сред являются: тела, находящиеся под воздействием ионизирующей радиации, которая вызывает фотохимические реакции и приводит к обратимым и необратимым микроструктурным изменениям; полимерные тела при квазистатической нагрузке, находящиеся под дополнительным вибрационным воздействием: биологические ткани, которые в организме находятся под воздействием различных физиологических факторов биоэлектрической и биомеханической природы (мышечная ткань, которая может сокращаться при воздействии электрического сигнала). Некоторые частные случаи сред с внешним управлением рассмотрены в работах [16, 31, 33].

Допустим, что внешнее управление может быть параметризовано с помощью модельной функции γ, которая зависит, кроме времени t, также от определенного числа параметров $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n$, характеризующих внешнее воздействие. Допустим также, что γ является скалярной, непрерывной и положительной функцией. В случае отсутствия управления $\gamma \equiv 0$.

Согласно первому и второму началам термодинамики, для простого материала в случае среды с внешним управлением имеем

$$\rho \frac{D}{Dt} e = \frac{1}{2} t_{kl} X_{K,k} X_{L,l} \frac{D}{Dt} C_{KL} + h_{k,k} + \rho \overset{*}{e} + \tilde{e}, \qquad (9.1)$$

$$\rho \frac{D}{Dt} \eta - \left(\frac{h_k}{\theta}\right)_{,k} - \rho \frac{\overset{*}{e}}{\theta} - \tilde{\eta} \geqslant 0,$$

где $\tilde{e}$ и $\tilde{\eta}$ представляют собой соответственно внутреннюю энергию и энтропию, которые вносятся в единицу объема управляющим сигналом.

С помощью определения плотности свободной энергии

$$\psi = e - \theta\eta \qquad (9.2)$$

и первого начала термодинамики $(9.1)_1$ диссипативное неравенство $(9.1)_2$ можно преобразовать к виду

$$\rho\left(\frac{D}{Dt}\psi+\eta\frac{D}{Dt}\theta\right)-\frac{1}{2}t_{kl}X_{K,k}X_{L,l}\frac{D}{Dt}C_{KL}-\frac{\theta_{,k}h_k}{\theta}-\tilde{\psi}\leqslant 0, \tag{9.3}$$

где величину $\tilde{\psi}=\tilde{e}-\theta\tilde{\eta}$ можно рассматривать как плотность свободной энергии, которая вносится управляющим сигналом. При отсутствии управления $\gamma=0\Rightarrow\tilde{\psi}=0$.

9.2. Определяющие уравнения

В качестве основных локальных термодинамических параметров примем величины

$$C_{KL};\ \theta;\ \theta_{,K};\ \gamma;\ \mathbf{R}^{(l)},\quad l=1,\ 2,\ \ldots,\ N. \tag{9.4}$$

где $\mathbf{R}^{(l)}$ — N внутренних параметров разной тензорной размеренности, с помощью которых моделируется неупругое поведение рассматриваемой деформируемой среды.

В наиболее общем виде определяющие уравнения могут быть представлены соотношениями

$$\begin{gathered}
\psi=\psi\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ \mathbf{R}^{(l)};\ \gamma\right),\\
t_{mn}=\tilde{T}_{KL}\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ \mathbf{R}^{(l)};\ \gamma\right)x_{m,K}x_{l,L},\\
\eta=\eta\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ \mathbf{R}^{(l)};\ \gamma\right),\\
h_k=\tilde{h}_K\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ \mathbf{R}^{(l)};\ \gamma\right)x_{k,K},\\
\tilde{\psi}=\tilde{\psi}\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ \mathbf{R}^{(l)};\ \gamma\right),\\
\frac{D}{Dt}\mathbf{R}^{(m)}=\mathbf{g}^{(m)}\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ \mathbf{R}^{(l)};\ \gamma\right);\\
\tilde{\eta}=\tilde{\eta}\left(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ \mathbf{R}^{(l)};\ \gamma\right),\quad m,\ l=1,\ 2,\ \ldots,\ N.
\end{gathered} \tag{9.5}$$

С помощью соотношения $(9.5)_1$ диссипативное неравенство (9.3) можно представить в виде

$$\begin{aligned}
\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\eta\right)\frac{D}{Dt}\theta+\rho\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,K}}\frac{D}{Dt}\theta_{,K}+\sum_{l=1}^{N}\rho\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{R}^{(l)}}\cdot\mathbf{g}^{(l)}+\\
+\rho\left(\frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}}-\frac{1}{2\rho}t_{kl}X_{K,k}X_{L,l}\right)\frac{D}{Dt}C_{KL}+\rho\frac{\partial\psi}{\partial\gamma}\frac{D}{Dt}\gamma-\frac{\theta_{,k}h_k}{\theta}-\\
-\tilde{\psi}\leqslant 0.
\end{aligned} \tag{9.6}$$

Необходимые и достаточные условия справедливости неравенства (9.6) при сделанных выше предположениях (9.5)

имеют вид

$$\eta = -\frac{\partial\psi}{\partial\theta}, \quad \frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,K}} = \frac{\partial\psi}{\partial\gamma} = 0, \quad t_{kl} = \rho\frac{\partial\psi}{\partial C_{KL}} x_{k,K} x_{l,L},$$
$$\sum_{l=1}^{N} \rho\frac{\partial\psi}{\partial \mathbf{R}^{(l)}} \cdot \mathbf{g}^{(l)} - \tilde{\psi} - \frac{\theta_{,k} h_k}{\theta} \leqslant 0. \tag{9.7}$$

Разложим величины $\mathbf{g}^{(l)}$, $\tilde{\psi}$ и h_k в ряд по степеням γ, учитывая, что $\tilde{\psi} \to 0$ при $\gamma \to 0$:

$$\tilde{\psi} = \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{\psi}^{(m)}(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ \mathbf{R}^{(l)})\,\gamma^m,$$
$$\mathbf{g}^{(l)} = \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{g}^{(lm)}(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ \mathbf{R}^{(l)})\,\gamma^m, \tag{9.8}$$
$$h_k = \sum_{m=0}^{\infty} h^{(m)}(C_{MN};\ \theta;\ \theta_{,N};\ \mathbf{R}^{(l)})\,\gamma^m.$$

Подставляя разложения (9.8) в неравенство (9.7), получаем

$$\sum_{l=1}^{N} \rho\frac{\partial\psi}{\partial \mathbf{R}^{(l)}} \cdot \mathbf{g}^{(l_0)} - \frac{\theta_{,k} h_k^{(0)}}{\theta} - \sum_{m=1}^{\infty}\left(\sum_{l=1}^{N} \rho\frac{\partial\psi}{\partial \mathbf{R}^{(l)}} \cdot \mathbf{g}^{(lm)} - \right.$$
$$\left. - \frac{\theta_{,K} h_k^{(m)}}{\theta} - \tilde{\psi}^m\right)\gamma^m \leqslant 0. \tag{9.9}$$

Поскольку первые два члена в этом неравенстве не зависят от управляющего сигнала, имеют место следующие два неравенства:

$$\sum_{l=1}^{N} \rho\frac{\partial\psi}{\partial \mathbf{R}^{(l)}} \cdot \mathbf{g}^{(l0)} - \theta_{,k} h_k^{(0)} \leqslant 0, \tag{9.10}$$
$$\sum_{m=1}^{\infty}\left(\sum_{l=1}^{N} \rho\frac{\partial\psi}{\partial \mathbf{R}^{(l)}} \cdot \mathbf{g}^{(lm)} - \frac{\theta_{,k} h_k^{(m)}}{\theta} - \tilde{\psi}^{(m)}\right)\gamma^m \leqslant 0.$$

В наиболее общем случае изменения внутренних параметров оказывают влияние на перенос тепла, так как с их помощью учитывается структурное состояние среды. Однако мы пренебрежем этим эффектом, так как он является «связанным» и, следовательно, более слабым по сравнению с основными эффектами. Поэтому неравенство $(9.10)_1$ распадается на неравенства

$$\sum_{l=1}^{N} \rho\frac{\partial\psi}{\partial \mathbf{R}^{(l)}} \cdot \mathbf{g}^{(l0)} \leqslant 0, \qquad \theta_{,k} h_k^{(0)} \geqslant 0. \tag{9.11}$$

В случае теории, линейной по отношению к управляющему сигналу, из неравенства $(9.10)_2$ получаем

$$\tilde{\psi}^{(1)} \geqslant \sum_{l=1}^{N} \rho \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}^{(l)}} \cdot \mathbf{g}^{(l1)} - \frac{\theta_{,k} h_k^{(1)}}{\theta}. \tag{9.12}$$

Если управляющий сигнал не оказывает прямого влияния на перенос тепла, то величиной $h_k^{(1)}$ в неравенстве (9.12) следует пренебречь, причем в этом случае получаем, что внесенная извне свободная энергия $\tilde{\psi}$ не расходуется только на внутренние структурные изменения:

$$\tilde{\psi}^{(1)} \geqslant \sum_{l=1}^{N} \rho \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}^{(l)}} \mathbf{g}^{(l1)}. \tag{9.13}$$

9.3. Линейная теория

В линейном варианте излагаемой нами теории примем, что плотность свободной энергии является квадратичной функцией тензора бесконечно малой деформации, температуры и внутренних параметров:

$$\rho\psi = \frac{1}{2} A_{klmn}\varepsilon_{kl}\varepsilon_{mn} + \frac{1}{2} \sum_{l,\,m=1}^{N} \mathbf{B}^{(lm)} \cdot \left(\mathbf{R}^{(l)} \otimes \mathbf{R}^{(m)}\right) + \sum_{l=1}^{N} \mathbf{K}_{km}^{(l)}\varepsilon_{km} \times$$
$$\times \mathbf{R}^{(l)} + \frac{1}{2} C\left(\theta - \theta_0\right)^2 + N_{kl}\varepsilon_{kl}\left(\theta - \theta_0\right) + \sum_{l=1}^{N} \mathbf{F}^{(l)} \cdot \mathbf{R}^{(l)}\left(\theta - \theta_0\right). \tag{9.14}$$

После подстановки выражения (9.14) в уравнения $(9.17)_{1,3}$ получаем

$$t_{kl} = A_{klmn}\varepsilon_{mn} + N_{kl}\left(\theta - \theta_0\right) + \sum_{m=1}^{N} \mathbf{K}_{kl}^{(m)} \cdot \mathbf{R}^{(m)},$$
$$-\rho_0\eta = N_{mn}\varepsilon_{mn} + C\left(\theta - \theta_0\right) + \sum_{l=1}^{N} \mathbf{F}^{(l)} \cdot \mathbf{R}^{(l)}. \tag{9.15}$$

В линейном варианте теории необходимым и достаточным условием справедливости неравенств (9.11) является существование следующих линейных зависимостей:

$$g^{(0)} = \sum_{m=1}^{N} \mathbf{L}^{(ml)} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}^{(m)}}, \qquad h_k^{(0)} = \lambda_{kl}\theta_{,l}, \tag{9.16}$$

где $\{\mathbf{L}^{(lm)}\}$ — неположительно определенная матрица, а $\{\lambda_{kl}\}$ — неотрицательно определенная матрица. После подстановки уравнения (9.14) в (9.16), получаем

$$\mathbf{g}^{(l0)} = \tilde{\mathbf{K}}^{(l)}_{km} e_{km} + \sum_{m=1}^{N} \tilde{\mathbf{B}}^{(lm)} \cdot \mathbf{R}^{(m)} + \tilde{\mathbf{F}}^{(l)} (\theta - \theta_0), \qquad (9.17)$$

где

$$\tilde{\mathbf{K}}^{(l)}_{km} = \sum_{r=1}^{N} \mathbf{L}^{(lr)} \cdot \mathbf{K}^{(r)}_{km}, \quad \tilde{\mathbf{F}}^{(l)} = \sum_{r=1}^{N} \mathbf{L}^{(lr)} \cdot \mathbf{F}^{(r)}, \quad \tilde{\mathbf{B}}^{(lm)} = \sum_{r=1}^{N} \mathbf{L}^{(lr)} \cdot \mathbf{B}^{(rm)}. \qquad (9.18)$$

9.4. Применение теории сред с внешним управлением для моделирования процессов вибрационной ползучести

Рассмотрим одномерное линейное вязкоупругое тело, находящееся под воздействием внешней нагрузки, представляющей собой суперпозицию одной квазистатической и одной динамической гармонических составляющих:

$$P(t) = \bar{P}(t) + P_0 \sin \omega t. \qquad (9.19)$$

В силу соотношения (9.19) одномерное напряжение и одномерная деформация могут быть представлены в виде

$$\sigma(t) = \bar{\sigma}(t) + \sigma_0 \sin \omega t, \quad \varepsilon(t) = \bar{\varepsilon}(t) + \varepsilon_0 \sin(\omega t + \varphi_0), \qquad (9.20)$$

где $\bar{\sigma}(t)$ и $\bar{\varepsilon}(t)$ представляют собой квазистатические функции времени. Наша цель состоит в построении термодинамической модели, описывающей квазистатическую часть процесса, при котором воздействие вибрации учитывается модельным образом с помощью управляющего параметра γ, который является функцией величин σ_0 и ω.

Рассмотрим термоизолятор, для которого обменом тепла с окружающей средой за время эксперимента можно пренебречь. Это условие действительно выполняется на практике в случае твердых полимерных материалов. Структурное состояние тела мы параметризуем величиной c. На основе представленного линейного варианта теории и сделанных выше предположений приходим к одномерным определяющим уравнениям вида

$$\bar{\sigma} = E\bar{\varepsilon} + Kc, \quad \frac{D}{Dt} c = \tilde{B}c + \tilde{K}\bar{\varepsilon} + \delta\gamma, \quad \delta = \beta\bar{\varepsilon} + rc + m, \qquad (9.21)$$

где E, K, $\tilde{B}$, $\tilde{K}$, r и m — константы. После исключения структурного параметра из уравнений (9.21) получаем обобщение модели Зинера

$$\frac{D}{Dt}\bar{\sigma} + \tilde{\lambda}_1\bar{\sigma} = E\left(\frac{D}{Dt}\bar{\varepsilon} + \tilde{\lambda}_2\bar{\varepsilon}\right) + \tilde{m}, \qquad (9.22)$$

в котором реологические коэффициенты являются линейными функциями управляющего сигнала:

$$\tilde{\lambda}_1 = \lambda_1^0 - s\gamma, \quad \tilde{\lambda}_2 = \frac{\lambda_2^0 - (\beta K - rE)\,\gamma}{E}, \qquad (9.23)$$
$$\tilde{m} = m\gamma, \quad \lambda_1^0 = -B, \quad \bar{\lambda}_2^0 = \frac{(K\breve{K} - \tilde{B}E)}{E}.$$

Полученные теоретические результаты находятся в соответствии с экспериментальными исследованиями и эмпирическими моделями, предложенными в работе [21], где принято, что управляющий сигнал пропорционален произведению частоты и амплитуды приложенного вибрационного воздействия ($\gamma \sim \sigma_0\omega$).

Литература[1]

К первой части

1. *Афанасьева-Эренфест Т. А.* Необратимость, односторонность и второе начало термодинамики. — ЖПФ, 1928, V, вып. 3—4, с. 3.
2. *Базаров И. П.* Термодинамика. — М.: ФМ, 1961.
3. *Барра Ж.-Р.* Основные понятия математической статистики. — М.: Мир, 1974.
4. *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. — М. — Л.: ГИТТЛ, 1946; Избранные труды по статистической физике. — М.: Изд. МГУ, 1979.
5. *Гельфер Я. М.* История и методология термодинамики и статистической физики. Т. 1. — М.: Высшая школа, 1968.
6. *Гиббс Дж.* Термодинамические работы. — М. — Л.: 1950.
7. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973.
8. *де Гроот С.* Термодинамика необратимых процессов. — М.: ГИТТЛ, 1956.
9. *де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964.
10. *Гуров К. П.* Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. — М.: Наука, 1978.
11. *Дынкин Е. Б.* — УМН, 1951, т. 6, вып. 1, с. 68.
12. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1974.
13. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1971.
14. *Клейн М.* Законы термодинамики. — В сб.: Термодинамика необратимых процессов. — М.: ИЛ, 1962.
15. *Климонтович Ю. Л.* Кинетическая теория неидеального газа и неидеальиой плазмы. — М.: Наука, 1975.
16. *Крылов Н. С.* Работы по обоснованию статистической физнки. — М. — Л.: Изд. АН СССР, 1950.
17. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. — М.: Наука, 1964.
18. *Мюнстер А.* Теория флуктуаций. — В сб.: Термодинамика необратимых процессов. — М.: ИЛ, 1962.
19. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. — М.: Мир, 1979.
20. *Пригожин И.* Введение в термодинамнку необратимых процессов. — М.: ИЛ, 1960.
21. *Смолуховский М.* Границы применимости второго начала теории теплоты Броуновское движение. — Л.: ОНТИ, 1936.
22. *Спасский Б. И.* История физики. — М.: Высшая школа, 1977.
23. *Толубинский Е. В.* Теория процессов переноса. — Киев: Наукова думка, 1969.

---

[1]) Звездочкой отмечена литература, добавленная при переводе.

24. *Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. — М.: Энергия, 1970.
25. *Хилл Т.* Статистическая механика. — М.: ИЛ, 1960.
26. *Хинчин А. Я.* Статистическая механика как задача теории вероятностей. — УМН, 1950, т. 5, вып. 3, с. 3; Математические основания статистической механики. — М. — Л.: Гостехиздат, 1943.
27. *Хинчин А. Я.* — УМН, 1953, т. 8, вып. 3, с. 3.
28. *Шеннон К.* Работы по теории информации и кибернетике. — М.: ИЛ, 1963.
29. *Эйнштейн А.* Творческая автобиография. — УФН, 1956, т. 59, вып. 1, с. 71.
30. *Bernard W., Callen H. B.* Irreversible Thermodynamics of Nonlinear Processes and Noise in Driven Systems. — Rev. Mod. Phys., **31**, 1017 (1959).
31. *Bernstein B.* — J. Math. Phys., **1**, 222 (1960).
32. *Biot M. A.* Variational Principles in Irreversible Thermodynamics with Application to Viscoelasticity. — Phys. Rev., **97**, 1463 (1955); Thermoelasticity and Irreversible Thermodynamics. — J. Appl. Phys., **27**, 240 (1956).
33. *Born M.* — Phys. Zs., **22**, 218, 249 (1921).
34. *Bowers R. G.* An Axiomatic Thermodynamics of Open Systems. — J. Phys., **A12**, 109 (1979).
35. *Boyling J. B.* Caratheodory's Principle and the Existence of Global Integrating Factors. — Commun. Math. Phys., **10**, 52 (1968).
36. *Buchdahl H. A.* — Zs. Phys., **152**, 425 (1958); Am. J. Phys., **28**, 196 (1960).
37. *Buchdahl H. A., Greve W.* Entropy Concept and Ordering of States. — Zs. Phys., **168**, 316, 386 (1962).
38. *Callen H. B., Welton T. A.* — Phys. Rev., **83**, 34 (1951).
39. *Callen H. B., Greene R. F.* On a Theorem of Irreversible Thermodynamics. — Phys. Rev., **86**, 702; **88**, 1387 (1952).
40. *Callen H. B., Barasch M. L., Jackson J. L.* Statistical Mechanics of Irreversibility. — Phys. Rev., **88**, 1382 (1952).
41. *Carathéodory C.* — Math. Ann., **67**, 355 (1909).
42. *Casimir H. G. G.* — Rev. Mod. Phys., **17**, 343 (1945).
43. *Coleman B. D., Truesdell C.* On the Reciprocal Relations of Onsager. — J. Chem. Phys., **33**, 28 (1960).
44. *Cooper J. L. B.* The Foundations of Thermodynamics. — J. Math. Anal. Appl., **17**, 172 (1967).
45. *Crandall S. H.* The Symmetry Relations for Anisotropic Heat Conduction. — Physica, **21**, 251 (1955).
46. *Domingos D. J. J.* From Thermostatics to Thermodynamics. Foundations of Continuum Thermodynamics. — London and Basingstoke: MacMillan, 1974.
47. *Dunning-Davies J.* Carathéodory's Principle and the Kelvin Statement of the Second Law. — Nature, **208**, 576 (1965).
48. *Eckart C.* The Thermodynamics of Irreversible Processes. — Phys. Rev., **58**, 267 (1940).
49. *Einstein A.* — Ann. Phys., **33**, 1275 (1910).
50. *Falk G., Jung H.* Axiomatik der Thermodynamik. — In: Handbuch der Physik, Bd. III/2. — Berlin: Springer, 1959.
51. *Fieschi R., de Groot S. R., Mazur P.* Thermodynamical Theory of Galvanomagnetic and Thermomagnetic Phenomena. — Physica, **20**, 67 (1954).
52. *Galgani L., Scotti A.* On Subadditivity and Convexity Properties of Thermodynamic Functions. — Pure and Appl. Chem., **22**, 229 (1970).
53. *Gibbs J. W.* Collected Works. Vol. II. Elementary Principles in Statistical Mechanics. — New York: Scribner, 1902.
54. *Giles R.* Mathematical Foundations of Thermodynamics. — Oxford: Pergamon, 1964.

55. *Green R. F., Callen H. B.* — Phys. Rev., **83**, 1231 (1951).
56. *Groot de S. R., Mazur P.* Extension of Onsager's Theory of Reciprocal Relations. — Phys. Rev. **94**, 218, 224 (1954).
57. *Gyarmati I.* On the Fundamentals of Thermodynamics. — Acta Chim. Hung., **30**, 147 (1962).
58. *Holmes C. F., Mortimer R. G.* Derivation of Higher Order Reciprocal Relations. — Ind. Eng. Chem. Fundam., **6**, 321 (1967).
59. *Hooyman G. J., de Groot S. R., Mazur P.* Transformation Properties of the Onsager Relations. — Physica, **21**, 360 (1955).
60. *Hove van L.* — Phys. Rev., **95**, 249 (1954).
61. *Jaynes E. T.* — Phys. Rev., **106**, 620; **108**, 171 (1957).
62. *Jeffreys H.* — Proc. Cambridge Philos. Soc., **56**, 393 (1960).
63. *Kestin J.* A. Simple, Unified Approach to the First and Second Laws of Thermodynamics. — Pure and Appl. Chem., **22**, 511 (1970).
64. *Kubo R.* — J. Phys. Soc. Japan, **12**, 570 (1957).
65. *Landsberg P. T.* Foundations of Thermodynamics. — Rev. Mod. Phys. **28**, 363 (1956).
66. *Landsberg P. T.* On Suggested Simplifications of Carathéodory's Thermodynamics. — Phys. Stat. Solidi, **1**, 120 (1961).
67. *Landsberg P. T.* A Deduction of Carathéodory's Principle from Kelvin's Principle. — Nature, **201**, 485 (1964).
68. *Landsberg P. T.* Main Ideas in the Axiomatics of Thermodynamics. — Pure and Appl. Chem., **22**, 215 (1970).
69. *Lax M.* Fluctuations from the Nonequilibrium Steady-State. — Rev. Mod. Phys., **32**, 25 (1960).
70. *Lax M.* Relation between Canonical and Microcanonical Ensembles. — Phys. Rev., 97, 1419 (1955).
71. *Mandelbrot B.* The Role of Sufficiency and of Estimation in Thermodynamics. — Ann. Math. Statistics, **33**, 1021 (1962).
72. *Mandelbrot B.* On the Derivation of Statistical Thermodynamics from Purely Phenomenological Principles. — J. Math. Phys., **5**, 164 (1964).
73. *Mason E. A.* The Onsager Reciprocal Relations — Experimental Evidence. — In: Foundations of Continuum Thermodynamics. — London and Basingstoke: MacMillan, 1974.
74 *Mazur P.. de Groot S. R.* On Onsager's Relations in a Magnetic Field. — Physica, **19**, 961 (1953).
75. *Meixner J.* Zur Thermodynamick der irreversiblen Prozessen in Gasen mit chemisch reagierenden, dissozierenden und anregbaren Komponenten. — Ann. Physik, **43**, 244 (1943).
76. *Meixner J.* Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. — Aachen, 1954.
77. *Meixner J., Reik H. G.* Thermodynamik der irreversible Prozesse. — In: Handbuch der Physik. Bd. III/2. — Berlin: Springer, 1959.
78. *Meixner J.* Processes in Simple Thermodynamic Materials. — Arch. Ration. Mech. Anal. **33**, 33 (1969).
79. *Miller D. G.* Thermodynamics of Irreversible Processes. The Experimental Verification of the Onsager Reciprocal Relations. — Chem. Rev., **60**, 15 (1960).
80. *Miller D. G.* The Onsager Relations; Experimental Evidence, Foundations of Continuum Thermodynamics. — London and Basingstoke; MacMillan, 1974.
81. *Münster A.* Some Aspects of the Thermodynamic Limit. — Pure and Appl. Chem., **22**, 293 (1970).
82. *Nicolis G., Babloyantz A.* — J. Chem. Phys., **51**, 2632 (1969).
83. *Nicolis G.* Irreversible Thermodynamics. — Rep. Progr. Phys., **42**, 225 (1979).
84. *Ochs W. A* Unique Characterization of the Generalized Boltzman — Gibbs — Shannon Entropy. — Phys. Lett., **A54**, 189 (1975).
85. *Onsager L.* Reciprocal Relations in Irreversible Processes. — **Phys. Rev., 37**, 405; **38, 2265 (1931).**

86. *Onsager L., Machlup S.* Fluctuations and Irreversible Processes. — Phys. Rev., **91**, 1505, 1512 (1953).
87. *Prigogine I., Mayer G.* — Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg., **41**, 22 (1955).
88. *Résibois P.* On the Connection between the Kinetic Approach and the Correlation-Function Method for Thermal Transport Coefficients. — J. Chem. Phys., **41**, 2979 (1964)
89. *Sears F. W.* A Simplified Simplification of Carathéodory's Treatment of Thermodynamics. — Am. J. Phys., **31**, 747 (1963).
90. *Simon F. E.* Low Temperature Problems, a General Survey, Low Temperature Physics. — London: Pergamon, 1952.
91. *Szilard L.* — Zs. Phys., **32**, 753 (1925).
92. *Tisza L., Manning I.* Fluctuations and Irreversible Thermodynamics. — Phys. Rev., **105**, 1695 (1957).
93. *Tisza L.* Macroscopic Thermodynamics of Equilibrium. — Ann Phys., **13**, 1 (1961).
94. *Tisza L.* The Conceptual Structure of Physics. — Rev. Mod. Phys., **35**, 151 (1963).
95. *Tisza L., Quay P. M.* Statistical Thermodynamics of Equilibrium. — Ann. Phys., **25**, 48 (1963).
96. *Tisza L.* The Thermodynamics of Phase Equilibrium: from the Phase Rule to the Scaling Laws. — Pure and Appl. Chem., **22**, 261 (1970).
97. *Titulaer U. M., van Kampen N. G.* On the Deduction of Carathéodory's Axiom from Kelvin's Principle. — Physica, **31**, 1029 (1965).
98. *Tolman R. C.* Relativity, Thermodynamics and Cosmology. Oxford University Press, 1934.
99. *Truesdell C., Noll W.* The Non-linear Field Theories of Mechanics. — In: Handbuch der Physik, Bd. III/3. — Berlin: Springer. 1965.
100. *Truesdell C.* Rational Thermodynamics. — New York: McGraw-Hill, 1969.
101. *Turner L. A.* Simplification of Carathéodory's Treatment of Thermodynamics. — Am. J. Phys., **28**, 781 (1960); **30**, 506 (1962).
102. *Wehrl A.* General Properties of Entropy. — Rev. Mod. Phys., **50**, 221 (1978).
103. *Yasue K.* On the Role of the Onsager-Machlup Lagrangian in the Theory of Stationary Diffusion Process. — J. Math. Phys., **20**, 1861 (1979).
104. *Zemansky M. W.* Kelvin and Carathéodory — a Reconciliation. — Am. J. Phys., **34**, 914 (1966).
105. *Zwanzig R.* The Concept of Irreversibility in Statistical Mechanics. — Pure and Appl. Chem., **22**, 371 (1970).
106*. *Дэй У. А.* Термодинамика простых сред с памятью. — М.: Мир, 1974.
107*. *Займан Дж.* Модели беспорядка. — М.: Мир, 1982.
108*. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. — М.: Мир, 1973.
109*. *Синай Я. Г.* Теория фазовых переходов. — М.: Наука, 1980.
110*. *Вильсон К., Когут Дж.* Ренормализационная группа и ε-разложение. — М.: Мир, 1975.
111*. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. — М.: Мир, 1980.
112*. *Добрушин Р. Л.* Теория вероятностей и ее применения, 1972, т. 17. с. 619.
113*. *Паташинский А. З., Покровский А. В.* Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука, 1982.
114*. Квантовая теория поля и физика фазовых переходов (сборник статей). — М.: Мир. 1975.
115*. *Минлос Р. А., Повзнер А. Я.* — Труды московского математического общества, 1967, т. 17, с. 243.
116*. *Рюэль Д.* Статистическая механика (строгие результаты). — М.: Мир. 1971.

117*. *Lanford O. E.* Lectures Notes in Physics, **20** (Statistical Mechanics and Mathematical Problems), 1973, p. 1.
118*. *Lieb E. H., Lebowitz J. L.* Lectures Notes in Physics, **20** (Statistical Mechanics and Mathematical Problems), 1973, p. 136.
119*. *Ziff R. M., Uhlenbeck G. E., Кас М.* Physics Reports, **32C**, 171 (1977).
120*. *Загребнов В. А., Папоян Вл. В.* III Международный симпозиум по избранным проблемам статнстической механики, ОИЯИ Д17-84-850. — Дубна: 1984, т. 1, с. 301.
121*. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. — М.: Мир, 1978, т. 1, 2.
122*. *Рид М., Саймон Б.* Методы современной математической физики. Т. 1. Функциональный анализ. — М.: Мир, 1977.
123* *Корнфельд И. П., Синай Я. Г., Фомин С. В.* Эргодическая теория. — М.: Наука, 1980.
124*. *Синай Я. Г.* — УМН, 1970, т. 25, с. 141.
125*. *Загребнов В. А.* — Труды Университета дружбы народов нм. П. Лумумбы. Т. LIX (серия физика). — М.: 1972, вып. 6, с. 84.
126*. *Чириков Б. В., Шепелянский Д. Л.* — Доклады IX Международной конференции по нелинейным колебаниям. — Кнев: Наукова думка, 1984, т. II, с. 123.

К второй части

1. *Аеро Е., Кувшинский Е.* Основные уравнения теории сред с вращательным взаимодействием частиц. — Физ. твердого тела, 1960, № 2, с. 1399.
2. *Балтов А.* Проблема на оптимизацията на термо-механнчнн процеси. — Теор. прил. мех., VII, 1976, № 3.
3. *Бранков Г., Петров Н.* Физическая нелинейность при микроструктурных переходах. — Мех. полим., 1973, № 1, с. 36.
4. *Бранков Г., Петров Н.* Влияние на деструкцията върху механичното поведение на полимерите. — Теор. прнл. мех., V, 1974, № 3.
5 *Бранков Г., Петров Н.* Микропольная теория химически реагирующей среды. Успехи механики деформируемых сред — М.: Наука, 1975.
6. *Бранков Г.* Някои проблеми на механиката. — В: Втори национален конгрес по теоретична и приложна механика. Т. 1. С., БАН, 1975.
7. *Бранков Г., Петров Н.* Върху линейната електро-вискозно-еластичност. — В: Втори национален конгрес по теоретична и приложна механика. Т. 1. С., БАН, 1975.
8. *Вълчанов Н.* Математическо моделиране на процеси на пренос при материали с памет. Канд. дисерт., ВМЕИ «В. Ленин», 1975.
9. *де Гроот С.* Термодинамика необратимых процессов. — М.: ГИТТЛ, 1956.
10. *Ильюшин А.*, Победря Б. Основы математической теории термовязкоупругости. — М.: Наука, 1970.
11. *Коваленко А.* Введенне в термоупругость. — Киев: Наукова думка, 1965.
12. *Коларов Л., Балтов А., Бончева Н.* Механика на пластичните среди. С., БАН, 1975 [Имеется перевод: *Коларов Л., Балтов А., Бончева Н.* Механика пластических сред. — М.: Мир, 1979.]
13. *Кувшинский Е., Аеро Е.* Контннуальная теорня асимметрической упругости. Учет «внутреннего» вращения. — Физ. твердого тела, 1963, № 5, с. 2591.
14. *Петров Н., Захариев Г.* Върху нелинейната физическа зависимост на мрежести полимери и стъклопластици при променливо напрежение. — Теор. прил. мех., V, 1974, № 2.
15. *Петров Н., Бранков Г.* Върху електро-механичното взаимодействие във физиологическн мокри кости. — Биомеханика, 1976, № 3.

16. *Петров Н., Никитин Л.* Применение термодинамики открытых систем к описанию мышцы. — Биомеханика, 1977, № 4.
17. *Петров Н., Рангелова Р.* Термодинамичен модел на дифузия с памет в деформируема среда. — Теор. прил. мех., VIII, 1977, № 3.
18. *Петров Н., Вълчанов Н.* Върху некласическата теория на топлопроводността. — Теор. прил. мех., София, XIII, 1982, № 2.
19. *Работнов Ю.* Ползучесть элементов конструкций. — М.: Наука, 1966.
20. *Седов Л.* Введение в механику сплошной среды. — М.: Физматгиз, 1962.
21. *Уржумцев Ю., Максимов Р.* Виброползучесть полимерных материалов. — Мех. полим., 1968, № 1, с. 34.
22. *Baltov A.* Thermodynamical Analysis and Extreme Properties of Some Biomechanical Systems. — In: Euromech 68. Sofia, Publishing House of Bulgarian Academy of Sciences, 1977.
23. *Bauchert J.* Das Elastische Dielektrikum als orientiertes Elastisches Kontinuum. — Acta Mechanika, **16**, 65 (1973).
24. *Biot M. A.* Thermoelasticity and Irreversible Thermodynamics. — J. App. Phys., 27, 240 (1956).
25. *Boltzmann L.* Zur Theorie der Elastischen Nachwirkung. — Math. Naturwiss. (Sitzungsber, Kl., Kaiseri. Akad. Wiss.), **70**, 1874, No. 2, p. 275.
26. *Bowen R. M.* — Arch. Rat. Mech. Anal., **34**, 1969, p. 97.
27. *Bowen R. M.* Report No BRL CR 45, Ballistic Labs, Abardeen, 1971.
28. *Bowen R. M., Garcia D. J.* — Int. J. Engng. Sci., 1970, No 8, p. 63.
29. *Brankov G., Petrov N.* Electromechanical Interaction in Viscoelastic Micropolar Medium. — Rheol. Acta, 1973, No 12, p. 141.
30. *Brankov G., Petrov N.* Non-linear Electroelasticity. Kinematics and Balance Equations. — Theoretical App. Mech. (Sofia), IV, 1973, No. 4, p. 9.
31. *Brankov G., Petrov N.* Destruction Influence on the Mechanical Behaviour of Polymers. — In: Symposium on Visco-Elastic Media and Bodies. — Berlin, Heidelberg, New York; Springer-Verlag, 1975.
32. *Brankov G., Petrov N.* Quadrupole Piezoelectricity. — Theoretical App. Mech. (Sofia), VI, 1975, No 1, p. 13.
33. *Brankov G., Petrov N.* A Thermodynamic Model of Biological Body: Muscle Mechanics. — J. Biomech. Engng., **100**, 14 (1978).
34. *Brankov G., Petrov N., Ivanov Ts., Marinov P.* A Two-Continuum Theory for Composite Media. — In: Second National Congress on Theoretical and Applied Mechanics. Sofia, Publishing House of the Bulgarian Academy of Sciences, 1975.
35. *Brankov G., Rangelova R.* Thermodynamic Model of the Water Content Influence on the Elasticity of Bone. — In: Euromech 68. Mechanics of Biological Solids. Sofia, Publishing House of Bulgarian Academy of Sciences, 1977.
36. *Cady W.* Piezoelectricity. — New York; McGraw-Hill, 1946.
37. *Cattaneo C.* Sulla condizione del calore. — ATTI Sem. Mat. Fiz. Univ. Modena, 1948, No. 3, p. 83.
38. *Coleman B. D., Mizel V. J.* — Arch. Rat. Mech. Anal., **13**, 245 (1953).
39. *Coleman B. D., Noll W.* The Thermodynamics of Elastic Materials with Heat Conduction and Viscosity. — Arch. Rat. Mech. Anal., **13**, 167 (1963).
40. *Coleman B. D.* Thermodynamics of Materials with Memory. — Arch. Rat. Mech. Anal., **17**, 1 (1964).
41. *Coleman B. D., Mizel V. J.* Norms and Semigroups in the Theory of Fading Memory. — Arch. Rat. Mech. Anal., **23**, 87 (1966).
42. *Coleman B. D., Gurtin M. E.* — Z. A. M. P., **18**, 199 (1967).
43. *Coleman B. D., Gurtin M. E.* Thermodynamics with Internal State Variables. — J. Chem. Phys., **47**, 597 (1967).

44. *Coleman B. D., Mizel V. J.* On the General Theory of Fading Memory. — Arch. Rat. Mech. Anal., **29**, 18 (1968).
45. *Coleman B. D., Owen D. R.* On the Thermodynamics of Materials with Memory. — Arch Rat. Mech. Anal., **36**, 245 (1970).
46 *Corn G., Corn T.* Mathematical Handbook for Scientists and Engeneers. — New York; McGraw-Hill Book Comp., 1968.
47. *Cosserat E., Cosserat F.* Sur la mécanique générale. — C. R. Acad. Sci. (Paris), **145**, 1139 (1907).
48. *Cosserat E., Cosserat F.* Sur la théorie des corps minces. — C. R. Acad. Sci. (Paris), **146**, 169 (1908).
49. *Cosserat E., Cosserat F.* La théorie des corps déformables. Paris, 1909.
50. *Day W. A.* The Thermodynamics of Simple Materials with Fading Memory. — New York, Heidelberg, Berlin; Springer-Verlag, 1972.
51. *Demiray H., Eringen A. C.* Motion of Electron Gas in Conducting Solids, Office of Naval Research. Technical Report No. 29, April, 1972.
52. *Demiray H., Eringen A. C.* — Plasma Physics, **15**, 903 (1973).
53. *Duhamel J. M. C.* Seconde mémoire sur les phenomènes thérmomècaniques. — J. de l'Ecole Polytechnique, **15** (1837).
54. *Ericksen J., Truesdell C.* Exact Theory of Stress and Strain in Rods and Shells. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1958, No. 1, p. 295.
55. *Eringen A. C.* — Int. J. Engng. Sci., 1964, No. 2, p. 205.
56. *Eringen A. C.* On the Foundations of Electroelastics. — Int. J. Engng. Sci., 1963, No. 1, p. 127.
57. *Eringen A. C.* Mechanics of Micromorphic Materials. — In: 11th International Congress of Applied Mechanics. — Berlin: Springer-Verlag, 1964.
58. *Eringen A. C., Suhubi E. S.* — Int. J. Engng. Sci., 1964, No. 2, p. 189.
59. *Eringen A. C., Suhubi E. S.* — Int. J. Engng. Sci., 1964, No. 2, p. 389.
60. *Eringen A. C., Ingram J. D.* — Int. J. Engng. Sci., 1965, No. 3, p. 197.
61. *Eringen A. C.* Theory of Micropolar Continua. — In: 9th Midwestern Mech. Conf. Madison, Wisconsin, 1965.
62. *Eringen A. C.* — Int. J. Engng. Sci., 1966, No. 2, p. 179.
63. *Eringen A. C.* — Linear Theory of Micropolar Viscoelasticity. — Int. J. Engng. Sci., 1967, No. 5, p. 191.
64. *Eringen A. C.* Mechanics of Continua. N. Y. John Wiley & Sons, Inc., 1967.
65 *Green A. E., Adkins J. E.* Large Elastic Defoımation and Non-linear Continuum Mechanics. Oxford, Univ. Press (Clarendon), Londoı and New York, 1960.
66. *Green A. E., Naghdi P. M.* — Int. J. Engng. Sci., 1965, No. 3, p. 231.
67. *Green A. E., Lindsay K. A.* Thermoelasticity. — J. Elasticity, 1972, No. 2, p. 1—7.
68. *Green A. E., Laws N.* On a Global Entropy Production Inequality. — Quarterly J. Mech. Mathem. XXV, 1972, No. 1.
69. *Gurtin M. E., Williams W. O.* An Axiomatic Foundation for Continuum Thermodynamics. — Arch. Rat. Mech. Anal., **26**, 83 (1967).
70. *Gurtin M. E.* On the Thermodynamics of Materials with Memory. — Arch. Rat. Mech. Anal., 28, 40 (1968).
71. *Gurtin M. E., Pipkin A. C.* A General Theory of Heat Conduction with Finite Wave Speeds. — Arch. Rat Mech. Anal., **31**, 113 (1968).
72. *Gunther W.* Zur Statik und Kinematik des Cosseratschen Kontinuums. — Abh. Braunschw. Wiss. Ges., 1958, No. 10, p. 195.
73 *Haase R.* Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1963.
74. *Hutson A. R., White D. L.* — J. Appl. Phys., **33**, 40 (1962).
75 *Ivanov Ts.* Thermoviscoelasticity with Temperature Rate Dependence. — Theor. Appl. Mech., V, 1974, p. 2.
76. *Jeffreys H.* The Thermodynamics of an Elastic Solid. — Proc. Cambr. Phil. Soc., **26** (1930).

77. *Kafadar C., Eringen A. C.* Micropolar Media, I. The Classical Theory. — Int. J. Engng. Sci., 1971, No. 9, p. 71.
78. *Kelly P.* — Int. J. Engng. Sci., 1964, No 2, p. 129.
79. *Kino G. S., Reeder T. M.* — IEEE Trans. Electron Devices, ED-18, 1971, p. 909.
80. *Kroner E.* Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen. — Ergeb. Angew. Math. (Berlin — Göttingen — Heidelberg), 1958, No. 5.
81. *Lakin K. M., Shaw H. J.* — IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-17, 1969, p. 912.
82. *Lorenzi H. G., Tiersten H. F.* On the Interaction of the Electromagnetic Field with Heat Conducting Deformable Semiconductors. — J. Math. Phys., **16**, 1975, No. 4.
83. *Luikov A. V.* Application of Irreversible Thermodynamics Methods in the Investigation of Heat and Mass Transfer Processes. — Int. J. Heat Mass Transfer, 1966, No. 9, p. 139.
84. *Marinov P.* Three-Continuum Theory for Composite Thermomechanical Materials. — Bull. Soc. Roy. de Liege, 1974, No. 1—2, p. 106.
85. *Marinov P.* A Microcontinuum Mechanics Approach to the Characterization of Two-Composite Linear Elastic Material. — Teorijska i primenjena mechanica, 1977, No. 3, p. 43.
86. *Marinov P.* Thermo-Viscoelasticity of Two Continua in Small Deformation Field. — Theor. Appl. Mech. (Sofia), VIII, 1977, No. 1, p. 50.
87. *Maxwell J. C.* On the Dynamical Theory of Gases. — Phil. Trans. Royal Soc. (London), 1867, No. 157, p. 49.
88. *Maxwell J. C.* — Phil. Mag., **4**, 1868, No. 35, p. 129.
89. *McCarthy M. F.* Constitutive Equations for Thermomechanical Materials with Memory. — Int. J. Engng. Sci., 1970, No. 8, p. 467.
90. *Meixner J.* — Ann. Physik, **43**, 1943, No. 5, p. 244.
91. *Meixner J.* — Ann. Physik, **43**, 1943, No. 5, p. 470.
92. *Meixner J.* — Zs. Acustica, 1952, No. 2, p. 101.
93. *Meixner J.* — Kolloid Zs., **134**, 3 (1953).
94. *Meixner J.* — Zs. Naturforschg., 1954, No. 9a, p. 654.
95. *Meixner J.* — Zs. Physik, 1954, No. 139, p. 30.
96. *Meixner J., Reik H. G.* Handbuch der Physik. Bd. III/2. — Berlin — Göthingen — Heidelberg, 1959.
97. *Meyer O. E.* Theorie der elastischen Nachwirkung. — Ann. Physik, 1874, No. 1, p. 108.
98. *Meyer O. E.* Zur Theorie der inneren Reibung. — J. Reine Angew. Math., 1874, No. 78, p. 130.
99. *Meyer O. E.* Zusatz zu der Abhandlung zur Theorie der inneren Reibung. — J. Reine Angew. Math., 1875, No. 80, p. 315.
100. *Mindlin R., Tiersten H.* Effects of Couple Stresses in Linear Elasticity. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1962, No. 11, p. 385.
101. *Mindlin R.* Polarization Gradient in Elastic Dielectrics. — Int. J. Solids Structures, 1968, No. 4, p. 637.
102. *Munster A.* Thermodynamique des processus irreversibles. — Paris: Presses Universitaires de France, 1966.
103. *Muler I.* On the Entropy Inequality. — Arch. Rat. Mech. Anal., **26**, 118 (1967).
104. *Neumann C.* Zur Theorie der Elastizität. — J. Reine Angew. Math., 1860, No. 57, p. 281.
105. *Nowacki W.* New Trends of Investigation in Thermoelasticity in Plates and Shells. — Bratislava; Slovak Acad. Sci., 1966.
106. *Nowacki W.* Theory of Micropolar Elasticity. — Wien: Springer, 1970.
107. *Palmov N.* Fundamental Equations of the Theory of Asymetric Elasticity. — Prikl. Mat. Mekh., 1964, No. 28, p. 401.
108. *Parkus H.* — In: Trends in Elasticity and Thermoelasticity. — Groningen: Wolters-Noordhaf Publishing, 1971.

109. *Parkus H.* Magneto-Thermoelasticity. Course Held at the Department of Mechanics of Solids, June — July, CISM, Udine, Italy, 1972.
110. *Passman S. L.* Mixtures of Granular Materials. — Int. J. Engng. Sci., **15**, 117 (1977).
111. *Pauli W.* Probleme der modernen Physik. Festschrift zum 60. Geburtstag A. Sommerfelds, Hrsg. P. Debye. Leipzig, 1928.
112. *Petrov N.* Electro-Mechanical Interaction in Physiologic Wet Bones. — Biomechanics (Sofia), 1975, No. 2.
113. *Petrov N., Brankov G.* Quadrupole Piezoelectric Theory for Physiologic Wet Bones. — Biomechanics, 1981, No. 7.
114. *Pipkin A. C., Rivlin R. S.* The Formulation of Constitutive Equations in Continuum Physics, I. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1958, No. 4, p. 129.
115. *Ramakrishna P. S.* Amplification of Acoustic Surface and Layer Waves. Montreal, Masrer's Thesis submitted to McGill University, 1971.
116. *Silhavy M.* A Condition Equivalent to the Existence of Non-Equilibrium Entropy and Temperature for Materials with Internal Variables. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1978, No. 4, p. 299.
117. *Smith G. F., Rivlin R. S.* Stress-Deformation Relations for Anisotropic Solids. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1957, No. 1, p. 107.
118. *Smith G. F., Rivlin R. S.* The Strain Energy Function for Anisotropic Elastic Materials. — Trans. Amer. Math. Soc., **88**, 175 (1958).
119. *Sneddon I. N.* Functional Analysis. — In: Eringen's ed. Continuum Physics. V. I. — New York, San Francisco, London: Academic Press, 1975.
120. *Smith G. F., Smith M. M., Rivlin R. S.* Integrity Bases for a Symmetric Tensor and Vector. The Crystal Classes. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1963, No. 12, p. 83.
121. *Smith G. F.* — Arch. Rat. Mech. Anal., 1965, No. 18, p. 282.
122. *Spencer A. J. M., Rivlin R. S.* The Theory of Matrix Polynomials and its Application to the Mechanics of Isotropic Continua. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1959, No. 2, p. 309.
123. *Spencer A. J. M., Rivlin R. S.* Further Results in the Theory of Matrix Polynomials. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1960, No. 4, p. 214.
124. *Sudria J.* L'action euclidienne de deformation et de mouvement. — Mem. Sci., Physique, 28 (Paris), 1935.
125. *Suhubi E. S.* Elastic Dielectric with Polarization Gradient. — Int. J. Engng. Sci., 1969, No. 7, p. 993.
126. *Suhubi E. S.* Thermoelastic Solids, in Eringen's ed. Continuum Physics. V. II. — New York, San Francisco, London; Academic Press, 1975.
127. *Tezel A., Erman B.* Thermomechanics of Mixtures. Technical Report, Bogazici University, Turkey, 1976.
128. *Tiersten H. F.* Coupled Magnetomechanical Equations for Magnetically Saturated Insulators. — J. Math. Phys., 1964, No. 5, p. 1298.
129. *Tiersten H. F.* On the Non-linear Equations of Thermoelectroelasticity. — Int. J. Engng. Sci., 1971, No. 9, p. 587.
130. *Toupin R. A.* The Elastic Dielectrics. — J. Rat. Mech. Anal., 1956, No. 849.
131. *Toupin R. A.* Elastic Materials with Couple-Stresses. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1962. No. 11, p. 385.
132. *Toupin R. A.* A Dynamical Theory of Elastic Dielectrics. — Int. J. Engng. Sci., 1963, No. 1, p. 101
133. *Toupin R. A.* Theories of Elasticity with Couple-Stresses. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1964, No. 17, p. 85.
134. *Truesdell C.* — Rend. Lincei, 1957, No. 8, p. 33, 158.
135. *Truesdell C., Toupin R. A.* The Classical Field Theories. Handbuch der Physik, Bd. III/1, Springer-Verlag, 1960
136. *Truesdell C., Noll W.* Handbuch der Physik. Bd. III/3. Springer-Verlag, 1965.
137. *Vernotte P.* Paradoxes de la théorie continue de l'équation de la chaleur. — Comptes Rend., **246**, 3145 (1958).

138. *Voigt W.* Über die innere Reibung der festen Körper, insbesondere der Krystalle. — Göttinger Abh., 1889, No. 36, p. 1.
139. *Voigt W.* Lehrbuch der Kristallphysik. Teuber, 1910.
140. *Volterra V.* Sulle equazioni integrodifferenziali della teoria dell' elasticita. — Atti Reale Accad. Lincei, 18, 1909, No. 2, p. 295.
141. *Wang C. C.* The Principle of Fading Memory. — Arch. Rat. Mech. Anal., 1965, No. 18, p. 343.
142. *White D. L.* — J. Appl. Phys., 1962, No. 33, p. 2547.
143*. *Сиротин Ю. Ц., Шаскольская М. П.* Основы кристаллофизики. — М.: Наука, 1975.
144*. *Конвент Г., Плакида Н. М.* — ТМФ, 1971, т. 8, с. 119.
145*. *Загребнов В. А., Федянин В. К.* — ТМФ, 1972, т. 10, с. 127.

Содержание

Часть первая

Равновесная термодинамика

Часть вторая

Неравновесная термодинамика

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, изд-во «Мир».

Никола Петров, Йордан Бранков

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Научн. редактор Н. Л. Телеснин
Мл. научн. редакторы Р. Х. Зацепина, Г. Г Сорокина, В. Н. Цлаф
Художник Ю. С. Урманчеев
Художественный редактор В. П. Груздев
Техническне редакторы Н. И. Манохина, Т. А. Максимова
Корректор Н. А. Гиря

ИБ № 5273

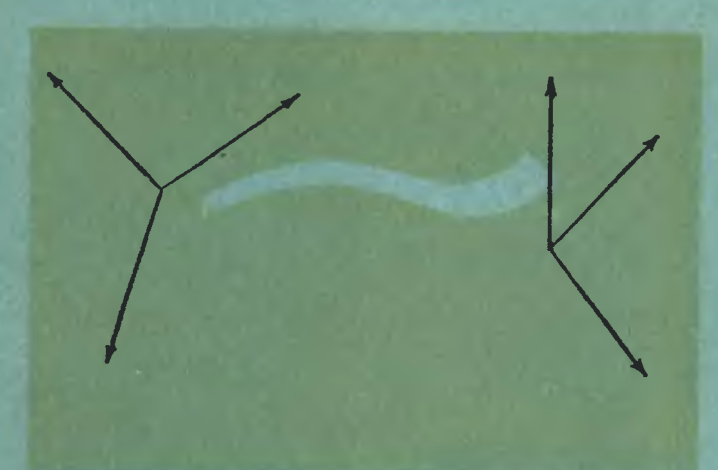
Сдано в набор 15.03.85. Подписано к печати 28.11.85. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага кн.-журн. имп. Печать высокая. Гарнитура литературная. Объем 9 бум. л. Усл. печ. л. 18. Усл. кр.-отт. 18,38. Уч.-изд. л. 16,40. Изд. № 2/3638. Тираж 4800 экз. Зак. № 609. Цена 2 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

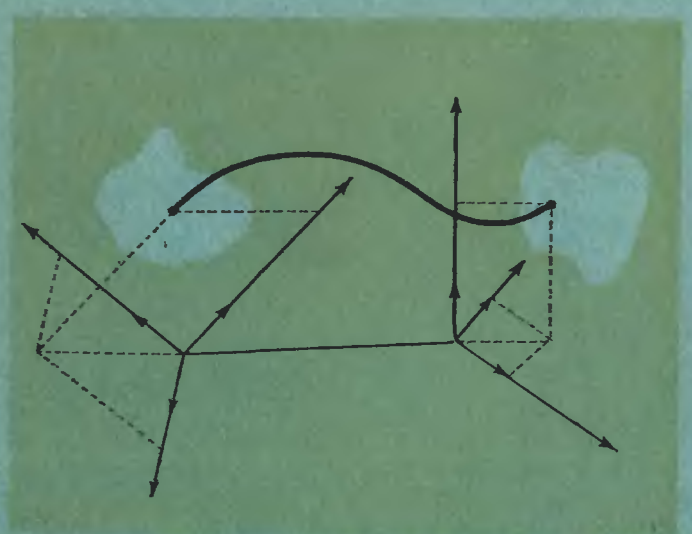
129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

Н. Петров, Й. Бранков



Современные проблемы термодинамики



Издательство «Мир»